

明 細 書

反 射 防 止 膜

技 術 分 野

本発明は、反射防止膜に関する。更に詳細には、本発明は、複数のシリカ粒子及び少なくとも1種のバインダー化合物を含有する反射防止膜であって、該複数のシリカ粒子同士が該少なくとも1種のバインダー化合物を介して結合されており、シリカ粒子の含有量が30%以下、算術平均粗さ(Ra)が2nm以下、且つ表面ケイ素原子含有量が10atom%以上であることを特徴とする反射防止膜に関する。本発明の反射防止膜は優れた反射防止性能を有すると共に、機械的強度及び耐擦傷性にも優れているため、種々の光学基板（眼鏡のレンズ及びディスプレイ装置のスクリーン等）上に設ける反射防止膜として非常に有用である。

従 来 技 術

光学部品、眼鏡のレンズ、ディスプレイ装置のスクリーンなどを被覆して用いる反射防止膜としては、単層または複数層からなるものが知られているが、単層および2層からなる反射防止膜は、反射率が大きくなってしまうため、屈折率の異なる3層以上を積層したものが好ましいと考えられてきた。

しかし、3層以上を積層させるのは、公知の真空蒸着法、ディップコーティング法などの公知のどのような方法を用いても、単層や2層のものに比べて工程が煩雑であるとともに生産性に劣るという欠点があった。

そこで、単層あるいは2層であっても、下記の条件を満足すれば反射率の低減が可能であることが見出され、下記条件を満足する単層あるいは2層の反射防止膜の開発が検討されてきた。すなわち、基材の屈折率を n_s 、単層膜の屈折率を n とし、 $n_s > n$ である場合、反射率 R は極小値として $(n_s - n^2)^2 / (n_s + n^2)^2$ をとる。ここで、極小値として $R = 0$ （すなわち $(n_s - n^2)^2 / (n_s + n^2)^2 = 0$ ）の場合、 $n = (n_s)^{1/2}$ となる。したがって単層膜の屈折率 n を $(n_s)^{1/2}$ に近づけることによって反射率 R を低減させることが試みられてきた。また、単層膜の屈折率 n を $(n_s)^{1/2}$ に近づけるのが困難な場合には、 n^2 に近い高い屈折率を有する高屈折率層を上記単層膜の直下に設け2層構造とすることによって、反射率 R を低減させることも試みられてきた。

現在、反射防止膜を有する光学部材として一般に市販されているものは、その可視光域における最低反射率が2%前後のものであるが、最低反射率が2%以下かつ実用的な機械的強度と耐久性を有するものは非常に少ない。このため、簡便に製造することができ、最低反射率が2%以下、好ましくは

1 % 以下であり、かつ、実用的な機械的強度と耐久性を有する反射防止膜の提供が求められている。

ところで、反射防止膜の表面硬度を高めたり、表面における光散乱による防眩性を発現させたりする目的で反射防止膜にシリカ粒子を含有させ、表面に微小な凹凸を形成させる試みがなされている。このように表面に微小な凹凸を形成させることにより、耐擦傷性の向上に一定の効果があることは知られている。その理由は、反射防止膜が他の物体と接触する際の実質的な接触面積を減少させることができるからであると考えられている。しかしながら、このような構造の反射防止膜においては、その凸部に局所的に応力が集中することによって、表層の一部が削り取られたり、反射防止膜が押し潰されたりして膜厚が変化し、色調の変化をもたらすという問題が生じている。この問題を回避するために表面硬度のさらなる上昇を目的としてシリカ粒子の含有量を高めると、表面の凹凸がいっそう激しくなり、表面の摩擦抵抗の増大やシリカ粒子の脱落などを引き起こすため、耐擦傷性はかえって低下するなど、表面の形状と硬度の制御が非常に困難である。

日本国特開平 3 - 1 5 0 5 0 1 号公報及び日本国特開平 5 - 1 6 3 4 6 4 号公報には、シリカ粒子を含有し、表面に凹凸を有する反射防止膜が開示されている。これらの文献には、耐擦傷性評価の結果はいずれも良好であるように記載されているが、評価方法が事務用消しゴムによる摺動であり、実用

性能を十分に評価しているとは言いがたい点がある。

日本国特開平 1 1 - 2 9 2 5 6 8 号公報及び日本国特開 2 0 0 0 - 2 5 6 0 4 0 号公報には、シリカ粒子からなり、算術平均粗さ (R a) が 5 n m を越える反射防止膜が開示されている。これらの文献には、乾布による耐擦傷性評価の結果、水接触角が 1 0 7 度から 1 0 0 度へ変化したことが記載されているが、この結果をもって十分な実用性能を有するとは言いがたい点がある。

日本国特開平 4 - 3 4 0 9 0 2 号公報、日本国特開平 7 - 4 8 1 1 7 号公報、日本国特開 2 0 0 1 - 1 8 8 1 0 4 号公報及び日本国特開 2 0 0 1 - 1 6 3 9 0 6 号公報には、シリカ粒子からなる反射防止膜が開示されている。しかし、これらに記載されている技術は、光学性能の向上を目的としてシリカ粒子を用いているのであって、実際に屈折率や反射率の低い反射防止膜が得られているものの、耐擦傷性は未だ不十分なものである。

日本国特開 2 0 0 2 - 2 2 1 6 0 3 号公報には、算術平均粗さ (R a) が 2 ~ 1 5 0 n m である基体シートを用いた反射防止転写材および反射防止膜が開示されているが、基体シートの算術平均粗さ (R a) をこの範囲に制御するのは反射防止膜の厚さの均一性を向上させるのが目的であって、得られた反射防止膜の強度に与える寄与については何ら記載がない。

また反射防止膜に凹凸の少ない平坦な表面形状をもたせることによっても、耐擦傷性が低下してしまうことが知られている。例えば、国際公開特許03/083524号公報にはシリカ粒子を含有する反射防止膜が開示されているが、算術平均粗さ（Ra）が3nm未満では耐擦傷性が発現しにくい旨が記載されている。また日本国特開2002-79600号公報にもシリカ粒子を含有する反射防止膜が開示されているが、算術平均粗さ（Ra）が2nmを下回ると耐擦傷性が低下することが記載されている。

このように、優秀な反射防止性能と、十分な機械的強度及び耐擦傷性とを併せもつ反射防止膜は得られていないのが現状であった。

発明の概要

このような状況下、本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、複数のシリカ粒子及び少なくとも1種のバインダー化合物を含有する反射防止膜であって、該複数のシリカ粒子同士が該少なくとも1種のバインダー化合物を介して結合されており、シリカ粒子の含有量が30%以下、算術平均粗さ（Ra）が2nm以下、且つ表面ケイ素原子含有量が10atom%以上であることを特徴とする反射防止膜が、優れた反射防止性能を有すると共に、機械的強度及び耐擦傷性にも優れることを見出した。この知見

に基いて、本発明は完成された。

従って、本発明の一つの目的は、優れた反射防止性能を有すると共に、機械的強度及び耐擦傷性にも優れる反射防止膜を提供することである。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、添付の図面を参照しながら述べる次の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

図面の簡単な説明

添付の図面において：

図 1 は、実施例 1 で製造した転写箔 C の積層構造を示す模式図であり；

図 2 は、実施例 1 で製造した光学部材 D の積層構造を示す模式図であり；

図 3 は、比較例 1 で製造した光学部材 E の積層構造を示す模式図であり；

図 4 は、実施例 2 で製造した転写箔 G の積層構造を示す模式図であり；

図 5 は、実施例 2 で製造した積層体 H の積層構造を示す模式図であり；

図 6 は、実施例 2 で製造した光学部材 I の積層構造を示す模式図であり；

図 7 は、比較例 2 で製造した光学部材 J の積層構造を示す模式図であり；

図 8 は、比較例 3 で製造した転写箔 L の積層構造を示す模式図であり；

図 9 は、比較例 3 で製造した積層体 M の積層構造を示す模式図であり；そして

図 10 は、比較例 3 で製造した光学部材 N の積層構造を示す模式図である。

符号の説明

- 1 ポリエチレンテレフタレートフィルム（仮基板）
- 2 剥離層
- 3 低屈折率層（反射防止膜）
- 4 帯電防止効果を有する高屈折率層
- 5 ハードコート層
- 6 接着層
- 7 ポリメタクリル酸メチル板（光学基板）
- 8 フッ素系界面活性剤層
- 9 ポリエチレンテレフタレートフィルム（光学基板）
- 10 未硬化の紫外線硬化型樹脂層

発明の詳細な説明

本発明の基本的な態様によれば、複数のシリカ粒子及び少なくとも1種のバインダー化合物を含有する反射防止膜であって、

該複数のシリカ粒子同士が該少なくとも1種のバインダー化合物を介して結合されており、

下記（a）～（c）の特徴を有する反射防止膜が提供される。

（a）該シリカ粒子の含有量が、反射防止膜の重量に対して30重量%以上であり、

（b）算術平均粗さ（R_a）が2nm以下であり、そして

（c）反射防止膜の表面に関してX線光電子分光法（XPS）で測定した表面ケイ素原子含有量が10atom%以上である。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. 複数のシリカ粒子及び少なくとも1種のバインダー化合物を含有する反射防止膜であって、

該複数のシリカ粒子同士が該少なくとも1種のバインダー化合物を介して結合されており、

下記（a）～（c）の特徴を有する反射防止膜。

（a）該シリカ粒子の含有量が、反射防止膜の重量に対し

て30重量%以上であり、

(b) 算術平均粗さ(Ra)が2nm以下であり、そして

(c) 反射防止膜の表面に関してX線光電子分光法(XPS)で測定した表面ケイ素原子含有量が10atom%以上である。

2. 該少なくとも1種のバインダー化合物が官能基を有する重合体であって、該シリカ粒子が該重合体の官能基と共有結合していることを特徴とする前項1に記載の反射防止膜。

3. 該重合体の官能基の、該シリカ粒子に含まれるケイ素原子に対するモル比が0.01~5であることを特徴とする前項2に記載の反射防止膜。

4. 該シリカ粒子が、数珠状シリカストリング及び繊維状シリカ粒子からなる群より選ばれる少なくとも1種のストリング状シリカ粒子を含有することを特徴とする前項1~3のいずれかに記載の反射防止膜。

5. 該反射防止膜における該少なくとも1種のストリング状シリカ粒子の含有量が、反射防止膜の重量に対して50重量%以下であることを特徴とする前項4に記載の反射防止膜。

6. 多孔性であり、空隙率が3～50体積％であることを特徴とする前項1～5のいずれかに記載の反射防止膜。

7. 高屈折率膜、及びその上に直接または間接的に積層された、前項1～6のいずれかに記載の反射防止膜を含有する反射防止積層膜であって、該高屈折率膜は、該反射防止膜の屈折率より高い屈折率を有することを特徴とする反射防止積層膜。

8. 該高屈折率膜が、

チタン、ジルコニウム、亜鉛、セリウム、タンタル、イットリウム、ハフニウム、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、スズ、モリブデン、アンチモン及びガリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有する少なくとも1種の金属酸化物の複数の微粒子、及び

少なくとも1種のバインダー化合物

を含み、該少なくとも1種の金属酸化物の複数の微粒子同士が、該少なくとも1種のバインダー化合物を介して結合されている、

ことを特徴とする前項7に記載の反射防止積層膜。

9. 光学基板、及びその上に積層された、前項1～6のいずれかに記載の反射防止膜を含有する光学部材。

1 1

1 0 . 該光学基板が透明樹脂基板であることを特徴とする前項 9 に記載の光学部材。

1 1 . 可視光領域内での最低反射率が 2 % 以下であることを特徴とする前項 9 または 1 0 に記載の光学部材。

1 2 . 鉛筆強度が 2 H 以上であることを特徴とする前項 9 ～ 1 1 のいずれかに記載の光学部材。

1 3 . 下記工程 (1) ～ (3) を含む方法によって得られることを特徴とする前項 9 ～ 1 2 のいずれかに記載の光学部材。

(1) 前項 1 ～ 6 のいずれかに記載の反射防止膜を、これに対して剥離性を有する仮基板上に形成し、積層体 (i) を得、

(2) 該積層体 (i) の反射防止膜上に光学基板を積層し、積層体 (ii) を得、そして

(3) 該積層体 (ii) から仮基板を取り除いて光学部材を得る。

1 4 . 光学基板、及びその上に積層された、前項 7 または 8 に記載の反射防止積層膜を含有する光学部材。

1 5 . 該光学基板が透明樹脂基板であることを特徴とする前

項 1 4 に記載の光学部材。

1 6 . 可視光領域内での最低反射率が 2 % 以下であることを特徴とする前項 1 4 または 1 5 に記載の光学部材。

1 7 . 鉛筆強度が 2 H 以上であることを特徴とする前項 1 4 ~ 1 6 のいずれかに記載の光学部材。

1 8 . 下記工程 (1) ~ (4) を含む方法によって得られることを特徴とする前項 1 4 ~ 1 7 のいずれかに記載の光学部材。

(1) 前項 1 ~ 6 のいずれかに記載の反射防止膜を、これに対して剥離性を有する仮基板上に形成し、積層体 (I) を得、

(2) 該積層体 (I) の反射防止膜上に高屈折率膜を積層し、積層体 (I I) を得、そして

(3) 該積層体 (I I) の高屈折率膜上に光学基板を積層し、積層体 (I I I) を得、そして

(4) 該積層体 (I I I) から仮基板を取り除いて光学部材を得る。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の反射防止膜は、複数のシリカ粒子及び少なくとも

1種のバインダー化合物を含有し、複数のシリカ粒子同士が少なくとも1種のバインダー化合物を介して結合されている。

反射防止膜の厚さは、通常50～1000nm、好ましくは50～500nm、より好ましくは60～200nmである。厚さが50nm未満あるいは1000nmを超える場合は、可視光領域における反射防止効果が低下する恐れがある。

本発明において、反射防止膜中のシリカ粒子含有量は30重量%以上であることが必要であり、好ましくは30～95重量%、より好ましくは40～90重量%、更に好ましくは50～80重量%である。シリカ粒子の含有量が30重量%以上であることにより、強度が十分に高い反射防止膜が得られる。更に、シリカ粒子同士の間での微小な空隙により、屈折率の低い反射防止膜を得ることができる場合がある。シリカ粒子の含有量が30重量%未満である場合、強度が不十分になるのみならず、耐擦傷性などの機械特性を十分に向上されることができなくなることがある。また、シリカ粒子の含有量が95重量%を超える場合も、耐擦傷性などの機械特性十分に向上されることができなくなることがある。

尚、本発明において、反射防止膜中のシリカ粒子含有量の好ましい測定方法としては、例えば、反射防止膜をスパッタリングで削りながら、X線光電子分光法（XPS）で分析する方法が挙げられる。

反射防止膜中のシリカ粒子の形状は限定されず、球状、板

状、針状、ストリング状またはブドウの房状になったものなどをシリカ粒子として用いることができる。

尚、ストリング状のシリカ粒子とは、例えば、球状、板状、針状などの形状を有する複数の粒子が数珠状に連なったもの（以下、「数珠状シリカストリング」と称する）や、日本国特開 2001-188104 号公報に開示されているような短繊維状のシリカ粒子などを指す。これらストリング状シリカ粒子は単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。また、これらストリング状シリカ粒子は直鎖状でも分岐状でもよい。

また、ブドウの房状のシリカ粒子とは、球状、板状、針状などの形状を有する複数の粒子が凝集してブドウの房状になったものを指す。

本発明において、球状のシリカ粒子とは、シリカ粒子における最も大きな径（長径）と、長径に直交した方向の中で最も小さな径（短径）との比率が 1.5 未満のものを指し、それ以外のものを非球状のシリカ粒子とする。シリカ粒子の形状は、例えば透過電子顕微鏡で観察することによって確認できる。

本発明におけるシリカ粒子は、非球状のもの、すなわち、板状、針状、ストリング状、ブドウの房状のものなどを用いると、隣接する粒子間に微小な空隙が生じ、屈折率の低い反射防止膜を得ることができるので好ましい。

球状、針状または板状のシリカ粒子を用いる場合、平均粒子径は10 nm～200 nmの範囲であることが好ましい。平均粒子径とは、窒素吸着法（BET法）により測定された比表面積（ m^2/g ）から、平均粒子径＝（2720／比表面積）の式によって与えられた値である（特開平1-317115号参照）。シリカ粒子の平均粒子径が10 nm未満では、反射防止膜の十分な強度を得るのが困難な場合があり、平均粒子径が200 nmを越えると、反射防止膜の算術平均粗さ（Ra）が大きくなり、ヘーズが発生しやすくなったり、透視像の解像度が低下しやすくなる場合がある。

上記ストリング状のシリカ粒子を用いる場合、特に好適に用いることができるものは、5～30 nm、より好ましくは10～30 nmの平均粒子径を有する、球状、板状、針状などの形状のシリカ粒子が複数連なり、30～200 nmの平均長さを有するまで連続した数珠状シリカストリングである。ここで、平均長さとは動的光散乱法による測定値であり、例えば Journal of Chemical Physics、第57巻、第11号、4814頁（1972年）に記載されている動的光散乱法により測定することができる。

上記数珠状シリカストリングを用いる場合、数珠状シリカストリングを構成するシリカ粒子の平均粒子径が10 nm未満では、反射防止膜の十分な強度を得るのが困難な場合があり、平均粒子径が30 nmを越えると、反射防止膜の算術平

均粗さ（ R_a ）が大きくなり、ヘーズが発生しやすくなったり、透視像の解像度が低下しやすくなり、視認性が低下する場合がある。また、数珠状シリカストリングの平均長さが30nm未満では、反射防止膜の十分な強度を得るのが困難な場合があり、平均長さが200nmを越えると、反射防止膜の算術平均粗さ（ R_a ）が大きくなり、ヘーズが発生しやすくなったり、透視像の解像度（鮮明度）が低下しやすくなり、視認性が低下する場合がある。

本発明において、シリカ粒子として上記ストリング状シリカ粒子を用いると、シリカ粒子が反射防止膜の表面近傍に存在し易くなるほか、反射防止膜の表面からシリカ粒子が脱落しにくくなり、またシリカ粒子1個当たりの、他のシリカ粒子と接触し結着する点の数が多くなるため、反射防止膜の強度が高くなるので好ましい。ストリング状シリカ粒子としては、特に上記数珠状シリカストリングが好ましく、二次元または三次元的に湾曲した形状を有する数珠状シリカストリングが最も好ましい。数珠状シリカストリングの具体例としては、日本国日産化学工業株式会社製の「スノーテックス（登録商標）－OUP」、「スノーテックス（登録商標）－UP」、「スノーテックス（登録商標）－PS－S」、「スノーテックス（登録商標）－PS－SO」、「スノーテックス（登録商標）－PS－M」、「スノーテックス（登録商標）－PS－MO」、日本国触媒化成工業株式会社製の「ファインカタ

ロイド F-120」等が挙げられる。これら数珠状シリカストリングは緻密なシリカ主骨格からなり、三次元的に湾曲した形状を有するため、本発明で用いるシリカ粒子として特に好ましい。

本発明において、シリカ粒子としてストリング状シリカ粒子を用いる場合、反射防止膜中のストリング状シリカ粒子の含有量は特に限定されず、比較的多く用いれば内部に大きな容量の空隙を持ち屈折率の低い反射防止膜が得られ、逆に少なく用いれば反射防止膜表面の凹凸を低減し、算術平均粗さ（ R_a ）の低い反射防止膜が得られる。ストリング状シリカ粒子の好ましい含有量は、反射防止膜中において1～90重量%、より好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは20～50重量%である。ストリング状シリカ粒子の含有量が90重量%を超えると、反射防止膜の算術平均粗さ（ R_a ）が2nmを超える場合がある。

また、上記ストリング状シリカ粒子と共にそれ以外のシリカ粒子を用いる場合、その量比は特に限定されないが、上記ストリング状シリカ粒子の、それ以外のシリカ粒子に対する重量比は0.01～100の範囲が好ましく、0.1～10の範囲がより好ましく、0.3～3の範囲が特に好ましい。

本発明の反射防止膜は、上記のシリカ粒子の他に少なくとも1種のバインダー化合物を含有し、シリカ粒子同士が該少なくとも1種のバインダー化合物を介して結合されている。

バインダー化合物としては、シリカ粒子と化学的に結合するもの、しないものいずれも用いることができるが、好ましくはシリカ粒子と化学的に結合するものである。好ましいバインダー化合物としては、以下のものが挙げられる。

(1) テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シラン、テトラ(i-プロポキシ)シラン、テトラ(n-ブトキシ)シラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーi-プロポキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、メチルトリーsec-ブトキシシラン、メチルトリーtert-ブトキシシラン、エチルトリーn-プロポキシシラン、エチルトリーi-プロポキシシラン、エチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブトキシシラン、エチルトリーtert-ブトキシシラン、n-プロピルトリーn-プロポキシシラン、

n-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチル-トリ-n-プロポキシシラン、sec-ブチル-トリ-iso-プロポキシシラン、sec-ブチル-トリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチル-トリ-sec-ブトキシシラン、sec-ブチル-トリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラ

ン、フェニルトリー n-プロポキシシラン、フェニルトリー i s o-プロポキシシラン、フェニルトリー n-ブトキシシラン、フェニルトリー s e c-ブトキシシラン、フェニルトリー t e r t-ブトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ (n-プロポキシ) シラン、ジメチルジ (i-プロポキシ) シラン、ジメチルジ (n-ブトキシ) シラン、ジメチルジ (s e c-ブトキシ) シラン、ジメチルジ (t e r t-ブトキシシラン) 、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ (n-プロポキシ) シラン、ジエチルジ (i-プロポキシ) シラン、ジエチルジ (n-ブトキシ) シラン、ジエチルジ (s e c-ブトキシ) シラン、ジエチルジ (t e r t-ブトキシシラン) 、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ (n-プロポキシ) シラン、ジフェニルジ (i-プロポキシ) シラン、ジフェニルジ (n-ブトキシ) シラン、ジフェニルジ (s e c-ブトキシ) シラン、ジフェニルジ (t e r t-ブトキシシラン) 、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジ (n-プロポキシ) シラン、メチルエチルジ (i-プロポキシ) シラン、メチルエチルジ (n-ブトキシ) シラン、メチルエチルジ (s e c-ブトキシ) シラン、メチルエチルジ (t e r t-ブト

キシシラン)、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルプロピジ(n-プロポキシ)シラン、メチルプロピルジ(i-プロポキシ)シラン、メチルプロピルジ(n-ブトキシ)シラン、メチルプロピルジ(sec-ブトキシ)シラン、メチルプロピルジ(tert-ブトキシシラン)、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジ(n-プロポキシ)シラン、メチルフェニルジ(i-プロポキシ)シラン、メチルフェニルジ(n-ブトキシ)シラン、メチルフェニルジ(sec-ブトキシ)シラン、メチルフェニルジ(tert-ブトキシシラン)、エチルフェニルジメトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジ(n-プロポキシ)シラン、エチルフェニルジ(i-プロポキシ)シラン、エチルフェニルジ(n-ブトキシ)シラン、エチルフェニルジ(sec-ブトキシ)シラン、エチルフェニルジ(tert-ブトキシシラン)、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、メチルビニルジ(n-プロポキシ)シラン、メチルビニルジ(i-プロポキシ)シラン、メチルビニルジ(n-ブトキシ)シラン、メチルビニルジ(sec-ブトキシ)シラン、メチルビニルジ(tert-ブトキシシラン)、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ(n-プロポキシ)シラン、ジビニルジ(i-プロポキシ)シラン、ジビニルジ(n

22.

ーブトキシ) シラン、ジビニルジ (s e c - ブトキシ) シラン、ジビニルジ (t e r t - ブトキシシラン)、メトキシシラン、エトキシシラン、メチルメトキシシラン、メチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチル (n - プロポキシ) シラン、トリメチル (i - プロポキシ) シラン、トリメチル (n - ブトキシ) シラン、トリメチル (s e c - ブトキシ) シラン、トリメチル (t e r t - ブトキシシラン)、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチル (n - プロポキシ) シラン、トリエチル (i - プロポキシ) シラン、トリエチル (n - ブトキシ) シラン、トリエチル (s e c - ブトキシ) シラン、トリエチル (t e r t - ブトキシシラン)、トリプロピルメトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリプロピル (n - プロポキシ) シラン、トリプロピル (i - プロポキシ) シラン、トリプロピル (n - ブトキシ) シラン、トリプロピル (s e c - ブトキシ) シラン、トリプロピル (t e r t - ブトキシシラン)、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリフェニル (n - プロポキシ) シラン、トリフェニル (i - プロポキシ) シラン、トリフェニル (n - ブトキシ) シラン、トリフェニル (s e c - ブトキシ) シラン、トリフェニル (t e r t - ブトキシシラン)、メチルジエチルメトキシシラン、メチルジエチルエトキシシ

ラン、メチルジエチル（*n*-プロポキシ）シラン、メチルジエチル（*i*-プロポキシ）シラン、メチルジエチル（*n*-ブトキシ）シラン、メチルジエチル（*sec*-ブトキシ）シラン、メチルジエチル（*tert*-ブトキシシラン）、メチルジプロピルメトキシシラン、メチルジプロピルエトキシシラン、メチルジプロピル（*n*-プロポキシ）シラン、メチルジプロピル（*i*-プロポキシ）シラン、メチルジプロピル（*n*-ブトキシ）シラン、メチルジプロピル（*sec*-ブトキシ）シラン、メチルジプロピル（*tert*-ブトキシシラン）、メチルジフェニルメトキシシラン、メチルジフェニルエトキシシラン、メチルジフェニル（*n*-プロポキシ）シラン、メチルジフェニル（*i*-プロポキシ）シラン、メチルジフェニル（*n*-ブトキシ）シラン、メチルジフェニル（*sec*-ブトキシ）シラン、メチルジフェニル（*tert*-ブトキシシラン）、エチルジメチルメトキシシラン、エチルジメチルエトキシシラン、エチルジメチル（*n*-プロポキシ）シラン、エチルジメチル（*i*-プロポキシ）シラン、エチルジメチル（*n*-ブトキシ）シラン、エチルジメチル（*sec*-ブトキシ）シラン、エチルジメチル（*tert*-ブトキシシラン）、エチルジプロピルメトキシシラン、エチルジプロピルエトキシシラン、エチルジプロピル（*n*-プロポキシ）シラン、エチルジプロピル（*i*-プロポキシ）シラン、エチルジプロピル（*n*-ブトキシ）シラン、エチルジプロピル（*sec*-ブ

トキシ) シラン、エチルジプロピル (t e r t - ブトキシシラン)、エチルジフェニルメトキシシラン、エチルジフェニルエトキシシラン、エチルジフェニル (n - プロポキシ) シラン、エチルジフェニル (i - プロポキシ) シラン、エチルジフェニル (n - ブトキシ) シラン、エチルジフェニル (s e c - ブトキシ) シラン、エチルジフェニル (t e r t - ブトキシシラン)、プロピルジメチルメトキシシラン、プロピルジメチルエトキシシラン、プロピルジメチル (n - プロポキシ) シラン、プロピルジメチル (i - プロポキシ) シラン、プロピルジメチル (n - ブトキシ) シラン、プロピルジメチル (s e c - ブトキシ) シラン、プロピルジメチル (t e r t - ブトキシシラン)、プロピルジエチルメトキシシラン、プロピルジエチルエトキシシラン、プロピルジエチル (n - プロポキシ) シラン、プロピルジエチル (i - プロポキシ) シラン、プロピルジエチル (n - ブトキシ) シラン、プロピルジエチル (s e c - ブトキシ) シラン、プロピルジエチル (t e r t - ブトキシシラン)、プロピルジフェニルメトキシシラン、プロピルジフェニルエトキシシラン、プロピルジフェニル (n - プロポキシ) シラン、プロピルジフェニル (i - プロポキシ) シラン、プロピルジフェニル (n - ブトキシ) シラン、プロピルジフェニル (s e c - ブトキシ) シラン、プロピルジフェニル (t e r t - ブトキシシラン) フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、

フェニルジメチル（*n*-プロポキシ）シラン、フェニルジメチル（*i*-プロポキシ）シラン、フェニルジメチル（*n*-ブトキシ）シラン、フェニルジメチル（*sec*-ブトキシ）シラン、フェニルジメチル（*tert*-ブトキシシラン）、フェニルジエチルメトキシシラン、フェニルジエチルエトキシシラン、フェニルジエチル（*n*-プロポキシ）シラン、フェニルジエチル（*i*-プロポキシ）シラン、フェニルジエチル（*n*-ブトキシ）シラン、フェニルジエチル（*sec*-ブトキシ）シラン、フェニルジエチル（*tert*-ブトキシシラン）、フェニルジプロピルメトキシシラン、フェニルジプロピルエトキシシラン、フェニルジプロピル（*n*-プロポキシ）シラン、フェニルジプロピル（*i*-プロポキシ）シラン、フェニルジプロピル（*n*-ブトキシ）シラン、フェニルジプロピル（*sec*-ブトキシ）シラン、フェニルジプロピル（*tert*-ブトキシシラン）、トリビニルメトキシシラン、トリビニルエトキシシラン、トリビニル（*n*-プロポキシ）シラン、トリビニル（*i*-プロポキシ）シラン、トリビニル（*n*-ブトキシ）シラン、トリビニル（*sec*-ブトキシ）シラン、トリビニル（*tert*-ブトキシシラン）、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチル（*n*-プロポキシ）シラン、ビニルジメチル（*i*-プロポキシ）シラン、ビニルジメチル（*n*-ブトキシ）シラン、ビニルジメチル（*sec*-ブトキシ）シラン、ビニル

ジメチル (tert-ブトキシシラン)、ビニルジエチルメ
トキシシラン、ビニルジエチルエトキシシラン、ビニルジエ
チル (n-プロポキシ) シラン、ビニルジエチル (i-プロ
ポキシ) シラン、ビニルジエチル (n-ブトキシ) シラン、
ビニルジエチル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジエチ
ル (tert-ブトキシシラン)、ビニルジプロピルメトキシ
シラン、ビニルジプロピルエトキシシラン、ビニルジプロ
ピル (n-プロポキシ) シラン、ビニルジプロピル (i-プロ
ポキシ) シラン、ビニルジプロピル (n-ブトキシ) シラ
ン、ビニルジプロピル (sec-ブトキシ) シラン、ビニル
ジプロピル (tert-ブトキシシラン)、ビス (トリメト
キシシリル) メタン、ビス (トリエトキシシリル) メタン、
ビス (トリフェノキシシリル) メタン、ビス (トリメトキシ
シリル) エタン、ビス (トリエトキシシリル) エタン、ビス
 (トリフェノキシシリル) エタン、1, 3-ビス (トリメト
キシシリル) プロパン、1, 3-ビス (トリエトキシシリル)
プロパン、1, 3-ビス (トリフェノキシシリル) プロパン、
1, 4-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビ
ス (トリエトキシシリル) ベンゼン、ヘキサメトキシジシロ
キサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジ
シロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メ
チルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-
3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメト

キシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシ

シラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラキス(トリクロロアセトキシ)シラン、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)シラン、トリアセトキシシラン、トリス(トリクロロアセトキシ)シラン、トリス(トリフルオロアセトキシ)シラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリス(トリクロロアセトキシ)シラン、メチルトリス(トリフルオロアセトキシ)シラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリス(トリクロロアセトキシ)シラン、フェニルトリス(トリフルオロアセトキシ)シラン、メチルジアセトキシシラン、メチルビス(トリクロロアセトキシ)シラン、メチルビス(トリフルオロアセトキシ)シラン、フェニルジアセトキシシラン、フェニルビス(トリクロロアセトキシ)シラン、フェニルビス(トリフルオロアセトキシ)シラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルビス(トリクロロアセトキシ)シラン、ジメチルビス(トリフルオロアセトキシ)シラン、メチルフェニルジアセトキシシラン、メチルフェニルビス(トリクロロアセトキシ)

シ) シラン、メチルフェニルビス(トリフルオロアセトキシ)シラン、ジフェニルジアセトキシシラン、ジフェニルビス(トリクロロアセトキシ)シラン、ジフェニルビス(トリフルオロアセトキシ)シラン、メチルアセトキシシラン、メチル(トリクロロアセトキシ)シラン、メチル(トリフルオロアセトキシ)シラン、フェニルアセトキシシラン、フェニル(トリクロロアセトキシ)シラン、フェニル(トリフルオロアセトキシ)シラン、ジメチルアセトキシシラン、ジメチル(トリクロロアセトキシ)シラン、ジメチル(トリフルオロアセトキシ)シラン、ジフェニルアセトキシシラン、ジフェニル(トリクロロアセトキシ)シラン、ジフェニル(トリフルオロアセトキシ)シラン、トリメチルアセトキシシラン、トリメチル(トリクロロアセトキシ)シラン、トリメチル(トリフルオロアセトキシ)シラン、トリフェニルアセトキシシラン、トリフェニル(トリクロロアセトキシ)シラン、トリフェニル(トリフルオロアセトキシ)シラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン、テトラフルオロシラン、トリクロロシラン、トリブロモシラン、トリフルオロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリブロモシラン、メチルトリフルオロシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリブロモシラン、フェニルトリフルオロシラン、メチルジクロロシラン、メチルジブロモシラン、メチルジフルオロシラン、フェニルジクロロシラン、フェニルジブロモシラン、フェニルジ

フルオロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブromoシラン、ジメチルジフルオロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジブromoシラン、メチルフェニルジフルオロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジブromoシラン、ジフェニルジフルオロシラン、メチルクロロシラン、メチルブromoシラン、メチルフルオロシラン、フェニルクロロシラン、フェニルブromoシラン、フェニルフルオロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルブromoシラン、ジメチルフルオロシラン、ジフェニルクロロシラン、ジフェニルブromoシラン、ジフェニルフルオロシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルブromoシラン、トリメチルフルオロシラン、トリフェニルクロロシラン、トリフェニルブromoシラン、トリフェニルフルオロシランなどの加水分解性シラン類、またはこれらの部分加水分解物及び／または脱水縮合物（これらは反射防止膜中でシロキサン結合を介して3次元架橋していることが好ましい）；

（2）3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリス（トリクロロアセトキシ）シラ

ン、3-アクリロキシプロピルトリス（トリフルオロアセトキシ）シラン、3-メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリス（トリクロロアセトキシ）シラン、3-メタクリロキシプロピルトリス（トリフルオロアセトキシ）シラン、3-グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリス（トリクロロアセトキシ）シラン、3-グリシドキシプロピルトリス（トリフルオロアセトキシ）シラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリプロモシラン、3-アクリロキシプロピルトリフルオロシラン、3-メタクリロキシプロピルトリクロロシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリプロモシラン、3-メタクリロキシプロピルトリフルオロシラン、3-グリシドキシプロピルトリクロロシラン、3-グリシドキシプロピルトリプロモシラン、3-グリシドキシプロピルトリフルオロシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリス（メトキシ

32

エトキシ) シラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルシラトラン、3-メタクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、O-メタクリロキシエチル-N-トリエトキシシリルプロピルウレタン、N-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルエトキシシランなどの、同一分子内に重合性官能基およびシリカ粒子と共有結合を形成することが可能な官能基とを併せ持つ加水分解性シラン類、またはこれらの部分加水分解物及び／または脱水縮合物（これらは反射防止膜中でシロキサン結合を介して3次元架橋していること、また重合性官能基が重合していることが好ましく、その両方であることがより好ましい）；

(3) ケイ酸、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノール、ジメチルシランジオール、ジフェニルシランジオール、シラノール末端ポリジメチルシロキサン、シラノール末端ポリジフェニルシロキサン、シラノール末端ポリメチルフェニルシロキサン、シラノール末端ポリメチルラダーシロキサン、

シラノール末端ポリフェニルラダーシロキサン、オクタヒドロキシオクタシルセスキオキサンなどの、シラノール基を含有するケイ素化合物（これらは反射防止膜中でシロキサン結合を介して3次元架橋していることが好ましい）；

（4）水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸カリウム、オルトケイ酸リチウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、メタケイ酸リチウム、オルトケイ酸テトラメチルアンモニウム、オルトケイ酸テトラプロピルアンモニウム、メタケイ酸テトラメチルアンモニウム、メタケイ酸テトラプロピルアンモニウムなどのケイ酸塩を酸やイオン交換樹脂に接触させることにより得られる活性シリカ（これらは反射防止膜中でシロキサン結合を介して3次元架橋していることが好ましい）；

（5）ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテル類、ポリアクリルアミド誘導体、ポリメタクリルアミド誘導体、ポリ（N-ビニルピロリドン）、ポリ（N-アシルエチレンジイミン）などのアミド類、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸誘導体、ポリメタクリル酸誘導体、ポリカプロラクトンなどのエステル類、ポリイミド類、ポリウレタン類、ポリ尿素類、ポリカーボネート類などの有機ポリマー（尚、これら有機ポリマーの末端や主鎖中に、重合性官能基を有している場合、反射防止膜中で重合していることが好

ましい) ;

(6) アルキル (メタ) アクリレート、アルキレンビス (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、アルキレンビスグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジエポキシドなどの重合性モノマー (ここで、(メタ) アクリレートとはアクリレートとメタクリレートの両方を指す) (これらは反射防止膜中で硬化していることが好ましい) ;そして

(7) (メタ) アクリル系UV硬化性樹脂、湿気硬化型シリコーン樹脂、熱硬化型シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ノボラック樹脂、シリコーンアクリレート樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂などの公知の硬化性樹脂、などである (これらは反射防止膜中でシロキサン結合を介して3次元架橋しているか、重合性官能基が重合していることが好ましい) 。

これらバインダー化合物は単独で用いても、複数を併用し

ても構わない。上記バインダー化合物の中で特に好ましいのは、上記（２）の同一分子内に重合性官能基およびシリカ粒子と共有結合を形成することが可能な官能基とを併せ持つ加水分解性シラン類である。また、上記（５）の有機ポリマーのうち末端や主鎖中に重合性官能基が含まれているものを上記（６）の重合性モノマーと併用するのも好ましい。特に（２）のバインダー化合物を用いる場合、反射防止膜中でバインダー化合物がポリマーとして存在するだけでなく、バインダー化合物がシリカ粒子と共有結合を形成するために、より機械強度に優れた反射防止膜が得られる。シリカ粒子を共有結合を形成しないものであっても、分子間力、水素結合、イオン結合などによりシリカ粒子同士を結合する。

バインダー化合物の量は、上記シリカ粒子に対し重量比で 0.01～20、好ましくは 0.1～10、より好ましくは 0.2～5、さらに好ましくは 0.3～2 である。

上記のバインダー化合物の中でも特に、（２）の同一分子内に重合性官能基およびシリカ粒子と共有結合を形成することが可能な官能基とを併せ持つ加水分解性シラン類、またはこれらの部分加水分解物及び／または脱水縮合物が好ましい。その理由は、反射防止膜中にシリカ粒子が均一に分散し易いため、算術平均粗さ（Ra）を小さくすることや、シリカ粒子を反射防止膜表面近傍に存在させることが容易に達成できるからである。このようなバインダーの含有量は、該反射防

止膜中のシリカ粒子に含まれるケイ素原子に対する、該シリカ粒子と共有結合を形成することが可能な官能基のモル数の比で0.01～5、好ましくは0.05～3、さらに好ましくは0.1～1である。なお該官能基の数え方に関しては、例えばトリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基のいずれも1個と数える。エトキシ基、アセチル基、クロロ基等を有するシリル基等の場合にも同様である。

本発明の反射防止膜は、上記複数のシリカ粒子、少なくとも1種のバインダー化合物、及び所望により添加物を分散媒に分散した状態で光学基板上、あるいは後述する仮基板上に塗布することにより形成することができる。用いる分散媒は、実質的にシリカ粒子、バインダー化合物及び添加物を安定に分散させることができれば特に限定されない。

上記分散媒の具体例として、水、炭素数1～6の一価アルコール、炭素数1～6の二価アルコール、グリセリンなどのアルコール類の他、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ(n-プロピル)エーテル、ジイソプロピルエーテル、ジグライ

ム、1、4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのアルカノールエーテル類、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、アセト酢酸エチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル（ n -ブチル）ケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、アセチルアセトン、シクロペントノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル、 n -ブチロニトリル、イソブチロニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどが好適に用いられる。

より好ましい分散媒は、炭素数1～6の一価アルコール類、およびエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレン

グリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのアルカノールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル（*n*-ブチル）ケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類である。

これらの分散媒は、本発明の目的を損なわない限り混合したり、他の任意の溶媒または添加物を混合してもよい。

上記分散液中におけるシリカ粒子の濃度は、良好な成膜性を与える上からは、好ましくは0.01～10重量%、より好ましくは0.05～5重量%である。濃度が0.01重量%未満の場合、所望の厚さをもつ膜を得るのが困難となる。一方、濃度が10重量%を越える場合、塗布液粘度が高くなりすぎて、成膜性が低下する傾向がある。

上記分散液を光学基板に塗布するにあたり、塗布性能および光学基板との接着力を高めるために、公知のレベリング剤や結合助剤（カップリング剤）を添加することも有効である。

尚、バインダー化合物は、シリカ粒子を含む分散液に予め加えてから基板に塗布してもよいし、光学基板に予めバイン

ダー化合物またはバインダー化合物を含む溶液を塗布してからシリカ粒子を含む分散液を塗布してもよい。この場合、シリカ粒子を含む分散液を塗布した後に、バインダー成分がシリカ粒子層の一部または全部に浸透するように、バインダー化合物の粘度やシリカ分散媒の種類を調節したり、塗布後の熱処理温度や時間を設定したり、プレスを行うなどにより、反射防止膜の機械強度が向上する。あるいは逆に、光学基板に予めシリカ粒子を含む分散液を塗布した後に、バインダー化合物またはバインダー化合物を含む溶液を塗布してもよい。この場合も、バインダー化合物を含む溶液を塗布した後に、バインダー成分がシリカ粒子層の一部または全部に浸透するように、バインダー化合物の粘度や溶媒の種類を調節したり、塗布後の熱処理温度や時間を設定したり、プレスを行うなどを行うのが好ましい。

また、シリカ粒子分散液がバインダー化合物を含んでいる場合であっても、別途バインダー化合物を塗布することが可能である。例えば、加水分解性シラン類を含むシリカ粒子分散液を塗布した後に、(メタ)アクリル系紫外線硬化型樹脂をさらに塗布することもできる。

尚、バインダー化合物として、上記(5)の有機ポリマーのうち末端や主鎖中に重合性官能基が含まれているものを上記(6)の重合性モノマーと併用する場合、重合性モノマー(6)の種類は、反応の形態、速度などに応じて適宜選択さ

40

れる。この場合には、さらに添加物として重合開始剤を添加することが有効である。重合開始剤としては、熱ラジカル発生剤、光ラジカル発生剤、熱酸発生剤、光酸発生剤など公知のものを、上記の重合性官能基や重合性モノマーの反応形態に応じて選ぶことができる。熱／光ラジカル発生剤の具体例としては、日本国チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製イルガキュア（登録商標）及びダロキュア（登録商標）などのアセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ホスフィンオキサイド系、チタノセン系の各重合開始剤、チオキサントン系重合開始剤、ジアゾ系重合開始剤、オーアシルオキシム系重合開始剤などが挙げられる。これらの中でもイルガキュア（登録商標）907、イルガキュア（登録商標）369、イルガキュア（登録商標）379等の分子内にアミノ基および／またはホルホリノ基を有する重合開始剤が特に好ましい。また熱／光酸発生剤の具体例としては、日本国三新化学工業株式会社製サンエイド（商標）SIシリーズ、日本国和光純薬工業株式会社製WPIシリーズ、WPA Gシリーズ、日本国シグマアルドリッチジャパン株式会社製PAG sシリーズに代表される、スルホニウム系、ヨードニウム系、ジアゾメタン系の各重合開始剤などが挙げられる。

バインダー化合物として、上記（2）の加水分解性シラン類、（6）の重合性モノマー及び（5）の有機ポリマーのうち末端や主鎖中に重合性官能基が含まれているものなどの、

重合性官能基を有するバインダー化合物を用いる場合、上記分散媒に溶解または分散する範囲で予め重合して用いてもよい。特にこれらバインダー化合物の中で沸点の低いものを組み合わせて用いる場合には、上記のように予め重合しておくことで塗工時の膜厚均一性などの制御が容易になる。

また、バインダー化合物として上記（１）及び（２）の加水分解性シラン類を用いる場合は、モノマーの状態で用いることもできるが、部分加水分解・脱水縮合させた方が好ましい。部分加水分解・脱水縮合反応は、加水分解性シランを水と反応させることによって行うが、触媒として、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、ギ酸、酢酸などの酸類、アンモニア、トリアルキルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、コリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ類、ジラウリン酸ジブチルスズなどのスズ化合物などを用いてもよい。予め加水分解性シラン類の部分加水分解・脱水縮合を行った後にシリカ粒子と混合してもよいし、シリカ粒子の存在下で加水分解・脱水縮合反応を行ってもよい。

本発明の反射防止膜は、帯電防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、レベリング剤、色素、金属塩、界面活性剤、離型剤など種々の添加物を、本発明の趣旨を損なわない範囲で含有させることも可能である。これらの添加物の量は、前述のシリカ粒子とバインダー化合物の重量の和に対して１００重量％以下であることが好ましい。

42

本発明の反射防止膜を製造する具体的方法は特に限定されず、上記のシリカ粒子を含む分散液およびバインダー化合物を含む溶液を用いて光学基板上に塗布する際に、シリカ粒子の形状、含有量、塗布液の濃度、バインダー化合物および添加物の種類およびそれらの濃度、塗布方法、塗布条件などを適宜選択すれば、公知のどのような製膜方法を用いてもよい。

上記のシリカ粒子を含む分散液およびバインダー化合物を含む溶液の塗布は、ディッピング、スピコート、ナイフコート、バーコート、ブレードコート、スクイズコート、リバーロールコート、グラビアロールコート、スライドコート、カーテンコート、スプレーコート、ダイコート、キャップコートなどの公知の方法を用いて実施することができる。これらのうち、連続塗布が可能なナイフコート、バーコート、ブレードコート、スクイズコート、リバーロールコート、グラビアロールコート、スライドコート、カーテンコート、スプレーコート、ダイコートおよびキャップコートが好ましく用いられる。

上記のシリカ粒子を含む分散液およびバインダー化合物を含む溶液を塗布した後は、分散媒を揮発させたり、シリカ粒子間およびバインダー成分を縮合、架橋させるために加熱を行うのが有効である。加熱温度と時間は光学基板の耐熱性によって決定される。例えば、光学基板として、ガラス基板を用いる場合、500℃以上の加熱を行うことができる。光学

43

基板として、樹脂基板を用いる場合、加熱温度は通常 50℃～200℃、好ましくは 80～150℃であり、加熱時間は通常 1 秒～1 時間、好ましくは 10 秒間～3 分間の範囲である。また、上記バインダー化合物が放射線硬化性を有する場合は、紫外線、電子線などを公知の方法によって照射する。

本発明において、反射防止膜表面に滑り性や防汚性などを付与するために、被覆層を設けてもよい。被覆層は、例えばフッ素樹脂、湿気硬化型シリコーン樹脂、熱硬化型シリコーン樹脂、2 酸化ケイ素、(メタ)アクリル系樹脂、(メタ)アクリル系 UV 硬化性樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ノボラック樹脂、シリコーンアクリレート樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂など、公知の任意の材料で形成される。被覆層の膜厚は、通常、50 nm 以下、好ましくは 30 nm 以下、より好ましくは 15 nm 以下、特に好ましくは 6 nm 以下である。被覆層は単層または複数層で構成されていてもよい。防汚効果を発現させるために、上記の中でも、フッ素樹脂、湿気硬化型シリコーン樹脂および熱硬化型シリコーン樹脂が好ましい。

本発明において、反射防止膜表面に上記のような被覆層を設ける場合、上記の算術平均粗さ及び表面ケイ素原子含有量は、被覆された表面に関して測定した値である。被覆層を設ける場合には、一般的には、算術平均粗さ (Ra) が 2 nm

4 4

以下、且つ表面ケイ素原子含有量が10 atom%以上である反射防止膜を製造し、被覆層の厚みを十分に小さくするなどして、上記の特性が維持されるようにする。

本発明の反射防止膜は、算術平均粗さ(Ra)の値が2 nm以下であり、好ましくは1.5 nm以下、より好ましくは1 nm以下である。算術平均粗さ(Ra)の値が2 nmを越えると、耐擦傷性が急激に低下する。尚、算術平均粗さ(Ra)は、後述する走査型プローブ顕微鏡を用いて測定する。

本発明において、反射防止膜の表面における、X線光電子分光法(XPS)で測定した表面ケイ素原子含有量は、10 atom%以上であることが好ましく、15 atom%以上であることがより好ましい。表面ケイ素原子含有量が10 atom%未満の場合、表面硬度が十分でなく、耐擦傷性が低下する場合がある。

尚、表面ケイ素原子含有量を同定する際のX線光電子分光法(XPS)の測定では、反射防止膜の表面からおおよそ1～10 nmの範囲の元素が検出される。測定条件は下記の通りである。

機器：日本国サーモエレクトロン株式会社製 ESCALAB
250

励起源：単色化 Al K α 15 kV \times 10 mA

分析面積：300 μ m \times 600 μ mの楕円

測定方法 : Survey Scan

取込領域 : 1, 100 ~ 0 eV (C 1 s, O 1 s, Si 2 p)

Pass Energy : 100 eV

本発明において、反射防止膜の算術平均粗さ (R a) 及び表面ケイ素原子含有量を定量する際には、その測定点の決定に留意する必要がある。これは、測定点を全く無作為に選んでしまうと、異物や凝集物、ピンホール等の異常点における値が得られてしまう場合があり、信頼性が損なわれてしまうためである。信頼性のある値を得るためには、例えば算術平均粗さ (R a) の定量を行う場合には、反射防止膜の表面に関して、あらかじめ広い範囲における像を得ておいた上で、異物や凝集物、ピンホール等のない平均的な部分を測定点として複数点選び出し、その平均値を算術平均粗さ (R a) とすることができる。表面ケイ素原子含有量の定量を行う場合も同様であり、通常は目視にて異物や凝集物、ピンホール等のない平均的な部分を測定点として複数点選び出し、その平均値を表面ケイ素原子含有量とすることができる。しかし、このような測定点の選び方をすることにより、通常どの点を測定してもほぼ同様の値が得られるので、1点のみの測定でも十分に信頼性のある値と見なすことができる。

本発明の反射防止膜は、表面ケイ素原子含有量が 100 a t o m %、あるいは 100 a t o m % に近い場合であっても、

凹凸の少ない非常に平坦な表面形状を有する。このような場合、表面が平坦であるにもかかわらず、本発明の反射防止膜は極めて優れた耐擦傷性を有する。これは、表面の硬度が極めて高い上に、反射防止膜が他の物体と摩れる際に、表面に存在するシリカ粒子の脱落などが起こることはないことや、局所的に応力が集中することもないためであると推察される。

前述したように、従来、反射防止膜の反射防止性能および強度を向上させるためにシリカの添加量を増加させると、反射防止膜の耐擦傷性が低下するという問題があったが、本発明は反射防止膜中のシリカ含量を30重量%以上とすると共に反射防止膜表面のシリカ含有量と算術平均粗さを特定の範囲に制御することによって、これらの課題を同時に解決したものである。

反射防止膜中には空隙は必ずしも必要ではないが、屈折率を調節するために空隙をもたせることもできる。空隙の量は反射防止膜の体積に対して0～70体積%、好ましくは1～60体積%、より好ましくは3～50体積%である。70体積%を超えると、反射防止膜の強度が低下する。空隙の含有量は、シリカ粒子の形状と量、バインダー化合物の種類と量を選ぶことによって制御することができる。こうして反射防止膜の屈折率を1.22～1.55の範囲で調節することが望ましい。空隙率は、分光光度計で得られる屈折率の値から算出することで求めることができる。

本発明において、該反射防止膜を2層以上積層して用いてもよい。

また、本発明の反射防止膜は、反射防止膜より高い屈折率を有する高屈折率膜の上に直接または間接的に積層して反射防止積層膜とすることにより、さらに反射防止効果を高めることができるので好ましい。尚、反射防止膜を高屈折率膜の上に間接的に積層するとは、反射防止膜と高屈折率膜との間に後述する帯電防止層、ハードコート層など任意の層を、本発明の反射防止膜の効果を損なわない厚さで設ける場合を指す。

高屈折率膜としては例えば、チタン、ジルコニウム、亜鉛、セリウム、タンタル、イットリウム、ハフニウム、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、スズ、モリブデン、アンチモン及びガリウムなどの金属からなる酸化物または複合酸化物など公知の無機微粒子、及び無機微粒子同士を結合するバインダー化合物を含有するものが用いられる。上記金属酸化物のうち、高屈折率と耐光性を併せ持つ酸化ジルコニウムが特に好ましい。バインダー化合物としては、本発明の反射防止膜のバインダー化合物として挙げられた上記(1)~(7)のものをを用いることができるが、その中でも好ましいのは

(2)の同一分子内に重合性官能基およびシリカ粒子と共有結合を形成することが可能な官能基とを併せ持つ加水分解性シラン類、(5)の有機ポリマーのうち側鎖や末端に重合性

官能基を有するもの、(6)の重合性モノマー、(7)の硬化性樹脂である。これらバインダー化合物の種類と量は、目的の屈折率、強度、耐光性、黄変性などによって公知のものをを用いることができる。高屈折率膜の屈折率は1.4～2.5、好ましくは1.55～2.5以下、より好ましくは1.6～1.9の範囲であり、厚さは0.01～1 μ m、好ましくは0.03～0.5 μ m、より好ましくは0.05～0.2 μ mである。これらは反射防止膜の屈折率や膜厚、光学基板の屈折率、反射防止積層膜に存在する他の層の屈折率や膜厚に応じて設定される。上記のような積層膜は、様々な屈折率を有する光学基板用の反射防止膜として有利に使用することができる。

また、本発明においては、反射防止膜、反射防止積層膜の下（即ち、光学基板に対向する側）あるいは反射防止膜と上記高屈折率膜との間に更に帯電防止層を設けると、反射防止膜または反射防止積層膜に埃が付着するのを防ぐことができるので有効である。帯電防止層としては、界面活性剤、イオン性ポリマーなどの公知の帯電防止剤や導電性微粒子などをバインダー化合物に分散させたものが用いられる。導電性微粒子としては、例えばインジウム、亜鉛、スズ、モリブデン、アンチモン、ガリウムなどの酸化物あるいは複合酸化物微粒子、銅、銀、ニッケル、低融点合金（ハンダなど）の金属微粒子、金属を被覆したポリマー微粒子、各種のカーボンブラ

ック、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマー粒子、金属繊維、炭素繊維など、公知のものが用いられる。この中でも特にスズ含有酸化インジウム（ITO）粒子、スズ含有酸化アンチモン（ATO）粒子が、高い透明性と導電性を発現させることができるので好ましい。帯電防止層の厚さは、通常、 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03 \sim 0.5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.2\mu\text{m}$ に設定される。帯電防止層のバインダー化合物は、反射防止膜のバインダー化合物として挙げられた上記（１）～（７）のものを用いることができるが、その中でも好ましいのは（２）の同一分子内に重合性官能基およびシリカ粒子と共有結合を形成することが可能な官能基とを併せ持つ加水分解性シラン類、（５）の有機ポリマーのうち側鎖や末端に重合性官能基を有するもの、（６）の重合性モノマー、（７）の硬化性樹脂である。

本発明において、反射防止膜または反射防止積層膜の下、あるいは反射防止膜と高屈折率膜との間にハードコート層を設けると、反射防止膜の鉛筆強度や耐衝撃性を向上させることができるので好ましい。帯電防止層を設ける場合は、ハードコート層は帯電防止層の下に設けられる。ハードコート層としては、市販のシリコン系ハードコート、（メタ）アクリル系ハードコート、エポキシ系ハードコート、ウレタン系ハードコート、エポキシアクリレート系ハードコート、ウレタンアクリレート系ハードコートなど、公知のものを用いる

50

ことができる。この他、多官能モノマーなどと重合開始剤を含む塗布液を塗布し、多官能モノマーなどを重合させることによって形成できる。ハードコート層の厚さは、通常、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\sim 8\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim 6\ \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $2\sim 5\ \mu\text{m}$ に設定される。

尚、上記反射防止積層膜において、高屈折率膜、帯電防止層及びハードコート層は、これらの有する機能の2つまたは全てを1層にまとめてもよい。例えば、高い屈折率を有する物質と導電性物質とを共に含む1層を設けて帯電防止効果を有する高屈折率層としてもよいし、ハードコート層の中に導電性物質を含有させて帯電防止ハードコート層とするなどの手法を用いてもよい。このような場合、層の厚さは単独のハードコート層の厚さと同じ範囲に設定する。

なお、上記反射防止積層膜において、反射防止膜、高屈折率膜、帯電防止層及びハードコート層はそれぞれ2層以上存在していてもよい。

本発明の反射防止膜及び反射防止積層膜は、光学基板上に積層して光学部材とすることにより、優れた反射防止性能を発揮するので好ましい。

本発明の光学部材に用いられる光学基板としては、例えば、ガラス板、(メタ)アクリル樹脂板、(メタ)アクリル樹脂シート、スチレンー(メタ)アクリル酸メチル共重合体樹脂板、スチレンー(メタ)アクリル酸メチル共重合体樹脂シー

ト、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、トリアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネートなどのセルロースアセテート系フィルム、延伸したポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ノルボネン系フィルム、ポリアリレート系フィルムおよびポリスルフォン系フィルムなどの樹脂板、樹脂シート、樹脂フィルムなどのほか、メガネレンズ、ゴーグル、コンタクトレンズなどの視力矯正用部材、車の窓やインパネメーター、ナビゲーションシステムなどの自動車部品、窓ガラスなどの住宅・建築部材、ビニルハウスの光透過性フィルムやシートなどの農芸製品、太陽電池、光電池などの電池部材、TVブラウン管、プラズマディスプレイパネル、ノートパソコン、電子手帳、タッチパネル、液晶テレビ、液晶ディスプレイ、車載用テレビ、液晶ビデオ、プロジェクションテレビ、光ファイバー、光ディスクなどの電子情報機器部品、照明グローブ、蛍光灯、鏡、時計などの家庭用品、ショーケース、額、半導体リソグラフィ、コピー機器などの業務用部材、液晶ゲーム機器、パチンコ台ガラス、ゲーム機など、映り込みの防止および／または光透過性の向上が必要とされている光透過性光学基板が挙げられる。

本発明の光学部材の製造方法は限定されないが、後述する転写箔を経由して光学部材を製造すると、算術平均粗さ（R

a) の値が 2 nm 以下である反射防止膜を有する光学部材を容易に得ることができるので好ましい。もちろん転写箔を経由せず、光学基板上に必要な応じてハードコート層や帯電防止層や高屈折率膜などを積層した上で、あるいは積層せずに、反射防止膜を形成しても、算術平均粗さ (Ra) の値が 2 nm 以下である反射防止膜を有する光学部材を製造することは可能である。しかしこの場合、通常シリカ粒子の比重がバインダー化合物の比重より大きいことと、シリカ粒子の表面エネルギーがバインダー化合物の表面エネルギーより大きいため、シリカ粒子が反射防止膜の内部に埋没しやすく、表面のシリカ濃度を十分高くするのが困難な場合がある。また通常、光学基板上に複数の層を順次形成させると、それぞれの層の厚さのムラや凹凸が層を重ねるごとに増幅され、結果として反射防止膜の算術平均粗さを小さくするのが難しくなる場合がある。

以下に、転写箔を経由して反射防止膜又は反射防止積層膜を製造する方法について具体的に説明する。

転写箔とは、仮基板の上に、本発明の反射防止膜又は反射防止積層膜を積層したものである。この転写箔は、仮基板でない側と光学基板とが向かい合うように光学基板上に貼り付け、仮基板側を剥離除去することによって光学基板上に反射防止膜又は反射防止積層膜を転写するという手順で使用される。

53

仮基板には任意のものが使用でき、例えば、ガラス板、金属板、（メタ）アクリル樹脂シート、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、トリアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネートなどのセルロースアセテート系フィルム、延伸したポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ノルボネン系フィルム、ポリアリレート系フィルムおよびポリスルフォン系フィルム、セルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、ポリカーボネートフィルム、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムなどの樹脂基板を用いることができる。

これらの仮基板は、なるべく表面が平滑であることが好ましい。表面の平滑性をさらに向上させるために、仮基板上に前述のようなハードコート処理を行うのも有効である。

仮基板と反射防止膜との剥離性を向上させるために、剥離層を設けてもよい。剥離層は特に限定されず、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、メラミン樹脂など公知のものを用いることができる。

本発明においては、仮基板の表面もしくは剥離層の表面における反射防止膜のぬれ性、付着性を適切に制御することによって反射防止膜の算術平均粗さを制御することができる。例えばフッ素系剥離層のような表面エネルギーの低い表面を

54

有する仮基板を用いる場合には、反射防止膜を形成する塗布組成物にも表面エネルギーを下げるような溶媒や添加物を用いることによってぬれ性を改善し、算術平均粗さをより低減することができるし、低屈折率層が比較的多くの（メタ）アクリル基を含んでいる場合には、（メタ）アクリル基の含有量の比較的少ない剥離層を選択することによって、付着力を制御して剥離を容易にし、結果として算術平均粗さの低減が可能であることなどを例示することができる。

これらの仮基板上に、前述のシリカ粒子を含有する塗布組成物を塗布し、反射防止膜を形成する。さらに必要に応じて、反射防止膜の上にさらに前述の高屈折率膜、帯電防止層、ハードコート層などを形成してもよい。この場合、十分な機械的強度をもつハードコート層を選択することにより、得られる反射防止膜の強度が向上する。その他色素、紫外線吸収剤などを含む層を、本発明の趣旨を損なわない範囲で形成してもよい。

このようにして得られた、反射防止膜を有する転写箔から光学部材を製造するには、転写箔を光学基板上に転写する。光学基板としては、前述の光学基板の中から任意のものを用いることができる。光学基板にはさらに紫外線吸収層、電磁波遮断層、赤外線吸収層、衝撃吸収層、調色層など、種々の機能を有する任意の層を設けてもよい。

転写は、光学基板と、前述の転写箔における仮基板でない

側の面とを、接着層を介して貼り合わせることにより行われる。接着層の種類は限定されず、公知の接着剤、粘着性シート、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂など、光学基板と転写箔とを接着する機能を有するものであれば、いかなるものでも用いることができる。接着層は、可視光領域で光学的に透明であることが好ましい。接着の方法は限定されず、転写箔側に接着剤を塗布して貼り合わせる方法、光学フィルム側に接着剤を塗布して貼り合わせる方法、転写箔と光学フィルムの両方に接着剤を塗布して貼り合わせる方法、転写箔と光学フィルムとの間に接着性シートを挟んでラミネートする方法などを用いることができる。

転写箔と光学基板とを貼り合わせた後、仮基板と反射防止膜とを、剥離層を用いた場合には剥離層と反射防止膜とを剥離させ、転写箔側の仮基板（剥離層を用いた場合はこれも含む）を取り除くことによって、光学基板上に反射防止膜又は反射防止積層膜が積層された構造を有する光学部材を得ることができる。尚、剥離層を用いた場合、反射防止膜の表面近傍に剥離層を構成する成分の一部が浸透もしくは付着して残存している場合があるが、反射防止膜の性能にほとんど影響を与えないならばそのままよいし、反射防止膜の性能に悪影響を与える恐れがあるならば、水や溶剤による洗浄、拭き取り、加熱、エッチング、オゾン処理などの方法で除去する。

このようにして得られた光学部材は表面が非常に平滑であ

りながら、きわめて高い耐擦傷性を有する。

本発明の反射防止膜及び反射防止積層膜は種々の光学基板上に設けることができるが、通常、特に転写箔を経由する方法を用いる場合には、室温～200℃の温度範囲で光学基板上に反射防止層を作成できる。このため、耐熱性の低い樹脂基板上に反射防止膜を設ける際に、本発明は特に有効である。

本発明の光学部材は、可視光領域における反射率の最低値が2%以下になるように、反射防止膜の厚さ、屈折率及びその他の層の屈折率などを調節するのが好ましい。反射率の最低値が2%を越えると、反射防止膜を設けたことによる効果を肉眼で判別し難くなる。

反射率が最低となる波長が550nm近傍になるように、反射防止膜の厚さと屈折率とを、さらに高屈折率膜が存在する場合には高屈折率膜の厚さと屈折率を制御すると、反射防止効果が最も有効に現れる。用途によっては、反射率が最低となる波長を任意に設定することも有効である。例えば、比較的短波長側で反射率が最低となるように設定すれば、反射防止膜は肉眼で赤茶色に見え、逆に比較的長波長側で反射率が最低となるようにすれば、反射防止膜は肉眼で青色に見える。

本発明の反射防止膜又は反射防止積層膜を用いた光学部材は、鉛筆強度がH以上であることが好ましく、より好ましくは2H以上、最も好ましくは3H以上である。鉛筆強度がH

以上ならば、タッチパネルなど、頻繁に人の手やスタイラスなどによる衝撃を受ける用途にも用いることができ、応用範囲が広がる。鉛筆強度を高めるには、反射防止膜に含まれるシリカ粒子やバインダー化合物の種類や量を最適に設定することが有効であり、その他、反射防止膜の下部にあるハードコート層や光学基板の種類を選ぶことによっても達成できる。

本発明によれば、きわめて高い耐擦傷性を有し、反射率が2%以下、多くの場合1%以下である反射防止膜を達成することが可能となる。本発明の反射防止膜及び反射防止膜を有する光学部材は、ブラウン管、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、タッチパネル、太陽電池、車や住宅の窓、メガネ、ショーケースなど、非常に広範な用途に応用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、合成例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

尚、以下の実施例及び比較例において製造した反射防止膜の特性や物性の測定は、次のようにして行った。

(1) 走査型プローブ顕微鏡を用いた算術平均粗さ (R a) の評価

反射防止膜の算術平均粗さ (R a) の測定は下記に示す条件で行った。

装置 : NanoScope (登録商標) III a (米国 Digital Instruments 社製)

カンチレバー : N C H - 1 0 T 型シリコン単結晶プローブ
(スイス国 NanoWorld 社製)

M o d e : タ ッ ピ ン グ

S c a n s i z e : 1 . 0 μ m

S c a n r a t e : 1 . 0 H z

T i p v e l o c i t y : 2 . 0 μ m / s

S e t p o i n t : 1 . 5

I n t e g r a l g a i n : 0 . 4 6

P r o p o r t i o n a l g a i n : 1 . 3

画像処理：F l a t t e n o r d e r = 0 にてフラット処理を行い、垂直方向の補正を行った。

(2) X線光電子分光法 (XPS) を用いた表面ケイ素原子含有量の測定

反射防止膜の表面ケイ素原子含有量の測定は下記の条件で行った。

装置：E S C A L A B 2 5 0 (日本国サーモエレクトロン株式会社製)

励起源：単色化 A l K α 1 5 k V \times 1 . 0 m A

分析面積：3 0 0 μ m \times 6 0 0 μ m の楕円

測定方法：S u r v e y S c a n

取込領域：1 , 1 0 0 \sim 0 e V (C 1 s、O 1 s、S i 2 p)

P a s s E n e r g y : 1 0 0 e V

(3) 最低反射率の測定

F E - 3 0 0 0 型反射分光計(日本国大塚電子株式会社製)を用いて、波長 2 5 0 \sim 8 0 0 n m の範囲での反射スペクトルを測定した。該波長範囲における反射率の最小値を光学部材の最低反射率と定めた。

(4) 耐擦傷性試験

60

表面特性試験機（日本国株式会社井元製作所製）を用いた。直径15mmのステンレス柱の片端にスチールウール（ボンスター（登録商標）#0000、日本国日本スチールウール株式会社製）を取り付け、200gの荷重をかけながら反射防止膜上を10回往復させた後、摩擦痕を目視で観察した。

（5）鉛筆硬度

JISのK5400記載に基づき、1kg荷重下で行った。

合成例1

平均直径が約12nmのシリカ一次粒子で構成された、平均長さが約10.0nmの数珠状シリカストリングの水性分散液（スノーテックス（登録商標）OUP、日本国日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度15.5重量%）89.1g、平均直径が約10nmの球状シリカゾル（スノーテックス（登録商標）OS、日本国日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度20.3重量%）68.1g、エタノール75.7gを室温で混合し、さらに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（サイラエースS710、日本国チッソ株式会社製）17.1gを添加して25℃にて4時間攪拌し反応させた。この反応液200gに対し、イルガキュア（登録商標）369（日本国チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製）2gとエタノール252gからなる混合溶液を加

61

え、室温にて5分間攪拌混合し、固形分濃度7.5重量%の溶液を得た。この溶液をイソプロピルアルコールで固形分濃度3.4重量%になるまで希釈することによって低屈折率層用塗布組成物Aを得た。

合成例2

スズ含有酸化インジウム微粒子分散液（ELCOM V-2506、日本国触媒化成工業株式会社製、固形分濃度20.5重量%）92.9g、酸化亜鉛微粒子分散液（ZNAP 15WT%-G0、日本国シーアイ化成工業株式会社製、固形分濃度15.0重量%）125.3gを混合し、さらにイソプロピルアルコール304.2g、エチレングリコールモノブチルエーテル33.8g、水23.9gからなる混合溶媒を添加し、さらにアクリル系紫外線硬化型樹脂（サンラッド（商標）RC-600、日本国三洋化成工業株式会社製、固形分100重量%）9.9gとメチルエチルケトン9.9gからなる混合溶液を加え室温下攪拌することによって、固形分濃度8.0重量%の溶液を得た。この溶液をイソプロピルアルコールとエチレングリコールモノブチルエーテル（重量比9：1）からなる混合溶媒にて固形分6.0重量%になるまで希釈することによって、帯電防止効果を有する高屈折率層用塗布組成物Bを得た。

実施例 1

以下に示す方法で、図 1 に示す転写箔 C を作成した。

厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（仮基板）1 上に、アクリル系紫外線硬化型樹脂（サンラッド（商標）RC-600、日本国三洋化成工業株式会社製、固形分 100 重量%）の 50 重量%メチルエチルケトン溶液をバーコーター（米国 R. D. Specialties, Inc. 製の #7 ロッドを装着）で塗布し、紫外線硬化装置（日本国フュージョン UV システムズ・ジャパン株式会社製 LC-6B 型）を用いて出力 180 W、コンベア速度 12 m / 分、光源距離 53 mm にて紫外線照射（積算光量 $250\text{ mJ} / \text{cm}^2$ ）を 3 回行うことによって剥離層 2 を形成した。

低屈折率層用塗布組成物 A を上記剥離層 2 の上にバーコーター（米国 R. D. Specialties, Inc. 製の #4 ロッドを装着）で塗布し、循環温風乾燥機中で 120°C にて 2 分間加熱乾燥し、続いて紫外線硬化装置（日本国フュージョン UV システムズ・ジャパン株式会社製 LC-6B 型）を用いて出力 180 W、コンベア速度 12 m / 分、光源距離 53 mm にて紫外線照射（積算光量 $250\text{ mJ} / \text{cm}^2$ ）を 3 回行うことによって低屈折率層（反射防止膜）3 を形成した。

帯電防止効果を有する高屈折率層用塗布組成物 B を上記低屈折率層 3 の上にバーコーター（米国 R. D. Specialties, Inc. 製の #4 ロッドを装着）で塗布し、循環温風乾燥機中で 120°C にて 2 分間加熱乾燥し、続いて紫外線硬化装置（日本国フュージョン UV システムズ・ジャパン株式会社製 LC-6B 型）を用いて出力 180 W、コンベア速度 12 m / 分、光源距離 53 mm にて紫外線照射（積算光量 $250\text{ mJ} / \text{cm}^2$ ）を 3 回行うことによって帯電防止層 4 を形成した。

63

l t i e s , I n c . 製の # 4 ロッドを装着) で塗布し、紫外線硬化装置 (日本国フュージョンUVシステムズ・ジャパン株式会社製LC-6B型) を用いて出力180W、コンベア速度12m/分、光源距離53mmにて紫外線照射 (積算光量250mJ/cm²) を3回行うことによって帯電防止効果を有する高屈折率層 (高屈折率膜) 4 を形成した。

上記帯電防止効果を有する高屈折率層4の上に厚さ5μmのウレタンアクリレート系ハードコート層5を、続けて厚さ2μmの熱可塑性ウレタン系接着層6を形成し、転写箔Cとした。

厚さ2mmのポリメタクリル酸メチル板 (デラグラス (登録商標) A、日本国旭化成ケミカルズ株式会社製) (光学基板) 7上に、上記転写箔Cを接着層6とポリメタクリル酸メチル板7が接触するように合わせ、ラミネーター (MAII-550型、日本国大成ラミネーター株式会社製) を用いて、ローラー温度230℃、ローラー圧1kg、送り速度0.8mm/秒にて転写した。室温まで冷却した後にポリエチレンテレフタレートフィルム1および剥離層2を剥離除去することにより、図2に示す光学部材Dを得た。

光学部材Dの物性は表1に示したとおりである。算術平均粗さRaは0.5nmと小さく、表面ケイ素原子濃度は21.6atom%と高かった。最低反射率は0.82%と低く良好な反射防止性能を有しており、また耐擦傷性試験において

は傷、色調の変化ともにみられず、高い強度を有していた。

比較例 1

厚さ 2 mm のポリメタクリル酸メチル板（デラグラス（登録商標）A、日本国旭化成ケミカルズ株式会社製）（光学基板）7 上に厚さ 5 μ m のウレタンアクリレート系ハードコート層 5 を形成した。

帯電防止効果を有する高屈折率層用塗布組成物 B を上記ハードコート層 5 の上にバーコーター（米国 R. D. Specialties, Inc. 製の #4 ロッドを装着）で塗布し、紫外線硬化装置（日本国フュージョン UV システムズ・ジャパン株式会社製 LC-6B 型）を用いて出力 180 W、コンベア速度 12 m / 分、光源距離 53 mm にて紫外線照射（積算光量 250 mJ / cm^2 ）を 3 回行うことによって帯電防止効果を有する高屈折率層 4 を形成した。

低屈折率層用塗布組成物 A を上記帯電防止効果を有する高屈折率層 4 の上にバーコーター（米国 R. D. Specialties, Inc. 製の #4 ロッドを装着）で塗布し、循環温風乾燥機中で 120 $^{\circ}\text{C}$ にて 2 分間加熱乾燥し、続いて紫外線硬化装置（日本国フュージョン UV システムズ・ジャパン株式会社製 LC-6B 型）を用いて出力 180 W、コンベア速度 12 m / 分、光源距離 53 mm にて紫外線照射（積算光量 250 mJ / cm^2 ）を 3 回行うことによって低屈折率

65

層（反射防止膜）3を形成し、図3に示す光学部材Eを得た。

光学部材Eの物性は表1に示したとおりである。表面ケイ素原子濃度は22.7 atom%であり実施例1の場合と同等であったが、算術平均粗さ（Ra）は2.3 nmと大きかった。最低反射率は0.82%であり実施例1の場合と同等であったが、耐擦傷性試験においては傷が多く発生し、かつ色調の変化もみられた。

合成例3

平均直径が約12 nmのシリカ一次粒子で構成された、平均長さが約100 nmの数珠状シリカストリングの水性分散液（スノーテックス（登録商標）OUP、日本国日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度15.5重量%）2.0 gとエタノール18 gを室温で混合し、シリカ固形分濃度1.5重量%の数珠状シリカストリングゾルのエタノール分散液を得た。次いで、テトラエトキシシラン0.104 g、1 N硝酸0.015 gを添加して室温にて1晩攪拌し、低屈折率層用塗布組成物Fを得た。

実施例2

以下に示す方法で、図4に示す転写箔Gを作成した。

厚さ50 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（仮基板）1に、アクリル系紫外線硬化型樹脂（サンラッ

ド（商標）RC-600、日本国三洋化成工業株式会社製、固形分100重量%）の50重量%メチルエチルケトン溶液をパーコーター（米国R. D. Specialties, Inc. 製の#7ロッドを装着）で塗布し、紫外線硬化装置（UVC-2519型、高圧水銀灯を装着、日本国ウシオ電機株式会社製）を用いて出力160W、コンベア速度4.6m/分、光源距離100mmにて紫外線照射（積算光量350mJ/cm²）を3回行うことによって剥離層2を形成した。さらにフッ素系界面活性剤（フロラード（商標）FC-4430、日本国住友スリーエム株式会社製）の1.0%メチルイソブチルケトン溶液をスピンコート法にて1000rpm、30秒間塗布し、循環温風乾燥機中で120℃にて2分間加熱乾燥し、フッ素系界面活性剤層8を形成した。

上記の低屈折率層用塗布組成物Fを、上記のフッ素系界面活性剤層8の上にスピンコート法により室温下1000rpm、30秒間塗布して塗布膜を形成し、続いて循環温風乾燥機にて120℃、2分間加熱処理を行い、低屈折率層（反射防止膜）3とした。

さらにアンチモン複酸化物微粒子（セルナックス（登録商標）CX-Z401M、日本国日産化学工業株式会社製）の2.0%エタノール分散液を上記低屈折率層3の上にスピンコート法にて1000rpm、30秒間塗布し、循環温風乾燥機を用いて120℃で2分間乾燥することにより、帯電防

67

止効果を有する高屈折率層4を形成して、転写箔Gとした。

これとは別に、以下の方法で、図5に示す積層体Hを作成した。

厚さ188 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（コスモシャイン（登録商標）A4300、日本国東洋紡績株式会社製）（光学基板）9上に、アクリル系紫外線硬化型樹脂（ACH-01、日本国日本化薬株式会社製）をスピコート法により室温にて1000rpm、30秒間塗布して塗布膜を形成し、続いて循環温風乾燥機にて120℃、1分間加熱乾燥処理を行うことによって、未硬化の紫外線硬化型樹脂層10を形成して、積層体Hとした。

転写箔Gと積層体Hとを、帯電防止効果を有する高屈折率層4と未硬化の紫外線硬化型樹脂層10とが向かい合うように貼り合わせ、ゴムローラーで圧着した後に、紫外線硬化装置（UVC-2519型、高圧水銀灯を装着、日本国ウシオ電機株式会社製）を用いて出力160W、コンベア速度4.6m/分、光源距離100mmにて紫外線照射（積算光量350mJ/cm²）を3回行うことによって紫外線を照射し、未硬化の紫外線硬化型樹脂層10を硬化させてハードコート層5に変換した。転写箔G側を剥離し、ポリエチレンテレフタレートフィルム（仮基板）1、剥離層2、およびフッ素系界面活性剤層8を取り除くことによって、図6に示す光学部材Iを得た。

68

光学部材 I の物性は表 1 に示したとおりである。算術平均粗さ (R a) は 0.9 nm と小さく、表面ケイ素原子濃度は 16.1 at om % と高かった。最低反射率は 1.00 % と低く良好な反射防止性能を有しており、また耐擦傷性試験においては傷、色調の変化ともにみられず、高い強度を有していた。

比較例 2

以下の方法で、図 7 に示す光学部材 J を作成した。

厚さ 188 μ m の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (コスモシャイン (登録商標) A4300、日本国東洋紡績株式会社製) (光学基板) 9 上に、アクリル系紫外線硬化型樹脂 (サンラッド (商標) RC-600、日本国三洋化成工業株式会社製、固形分 100 重量%) の 50 重量% メチルエチルケトン溶液をバーコーター (米国 R. D. Specialties, Inc. 製の #7 ロッドを装着) で塗布し、紫外線硬化装置 (UVC-2519 型、高圧水銀灯を装着、日本国ウシオ電機株式会社製) を用いて出力 160 W、コンベア速度 4.6 m/分、光源距離 100 mm にて紫外線照射 (積算光量 350 mJ/cm²) を 3 回行うことによってハードコート層 5 を形成した。

上記ハードコート層 5 上に、低屈折率層用塗布組成物 F をスピコート法により室温にて 1000 rpm、30 秒間塗

69

布して塗布膜を形成した。続いて循環温風乾燥機にて120℃、2分間加熱処理を行い、低屈折率層（反射防止膜）3を形成することによって、光学部材Jを得た。

光学部材Jの物性は表1に示したとおりである。表面ケイ素原子濃度は28.3 atom%であったが、算術平均粗さ（Ra）は4.0 nmと大きかった。最低反射率は0.20%であったが、耐擦傷性試験においては傷が多く発生し、かつ色調の変化もみられた。

合成例4

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート0.1 g、平均直径が約10～20 nmの球状シリカゾル（スノーテックス（登録商標）O、日本国日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度20重量%）0.025 g、イルガキュア（登録商標）369（日本国チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製）0.01 g、イソプロピルアルコール6.9 gを室温にて5分間攪拌混合し、固形分濃度1.5重量%の低屈折率層用塗布組成物Kを得た。

比較例3

以下の方法で、図8に示す転写箔Lを作成した。

厚さ188 μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（コスモシャイン（登録商標）A4300、日本国東

洋紡績株式会社製) (仮基板) 1 上に、アクリル系紫外線硬化型樹脂 (サンラッド (商標) RC-600、日本国三洋化成工業株式会社製、固形分 100 重量%) の 50 重量% メチルエチルケトン溶液をスピンコート法により室温にて 1500 rpm、1 秒間塗布し、紫外線硬化装置 (UVC-2519 型、高圧水銀灯を装着、日本国ウシオ電機株式会社製) を用いて出力 160 W、コンベア速度 4.6 m/分、光源距離 100 mm にて紫外線照射 (積算光量 350 mJ/cm²) を 3 回行うことによって剥離層 2 を形成した。

上記剥離層 2 上に、低屈折率層用塗布組成物 K をスピンコート法により室温にて 1500 rpm、1 秒間塗布して塗布膜を形成した。続いて循環温風乾燥機にて 120 °C、2 分間加熱処理を行い、さらに紫外線硬化装置 (UVC-2519 型、高圧水銀灯を装着、日本国ウシオ電機株式会社製) を用いて出力 160 W、コンベア速度 4.6 m/分、光源距離 100 mm にて紫外線照射 (積算光量 350 mJ/cm²) を 3 回行うことによって低屈折率層 (反射防止膜) 3 を形成した。

帯電防止効果を有する高屈折率層用塗布組成物 B を上記低屈折率層 3 上にスピンコート法により室温にて 2300 rpm、1 秒間塗布して塗布膜を形成した。続いて紫外線硬化装置 (UVC-2519 型、高圧水銀灯を装着、日本国ウシオ電機株式会社製) を用いて出力 160 W、コンベア速度 4.

7 1

6 m / 分、光源距離 1 0 0 m m にて紫外線照射（積算光量 3 5 0 m J / c m ²）を 3 回行うことによって帯電防止効果を有する高屈折率層（4）を形成した。

上記帯電防止効果を有する高屈折率層 4 上にアクリル系紫外線硬化型樹脂（サンラッド（商標）R C - 6 0 0、日本国三洋化成工業株式会社製、固形分 1 0 0 重量%）の 5 0 重量%メチルエチルケトン溶液をスピンコート法により室温にて 1 5 0 0 r p m、1 秒間塗布して塗布膜を形成し、紫外線硬化型樹脂層 1 0 を形成し、転写箔 L とした。

これとは別に、以下の方法で、図 9 に示す積層体 M を作成した。

厚さ 2 m m のポリメタクリル酸メチル板（デラグラス（登録商標）A、日本国旭化成ケミカルズ株式会社製）（光学基板）7 上に、アクリル系紫外線硬化型樹脂（サンラッド（商標）R C - 6 0 0、日本国三洋化成工業株式会社製、固形分 1 0 0 重量%）の 5 0 重量%メチルエチルケトン溶液をスピンコート法により室温にて 1 5 0 0 r p m、1 秒間塗布して塗布膜を形成し、紫外線硬化型樹脂層 1 0 を形成して、積層体 M とした。

転写箔 L と積層体 M とを、それぞれの紫外線硬化型樹脂層 1 0 同士が向かい合うように貼り合わせ、ゴムローラーで圧着した後に、紫外線硬化装置（U V C - 2 5 1 9 型、高圧水銀灯を装着、日本国ウシオ電機株式会社製）を用いて出力 1

72

60 W、コンベア速度4.6 m/分、光源距離100 mmにて紫外線照射（積算光量350 mJ/cm²）を3回行うことによって紫外線を照射し、紫外線硬化型樹脂層10を硬化させてハードコート層5に変換した。転写箔L側を剥離し、ポリエチレンテレフタレートフィルム（仮基板）1と離型層2を取り除くことによって、図10に示す光学部材Nを得た。

光学部材Nの物性は表1に示したとおりである。算術平均粗さ（Ra）は0.9 nmと小さかったが、表面ケイ素原子濃度は9.2 atom%と低かった。最低反射率は1.41%であった。耐擦傷性試験においては色調の変化は見られなかったものの、多数の傷が生成していた。

表 1

	最低反 射率(%)	反射率が 最小値を とる波長 (nm)	算術 平均粗さ(Ra) (nm)	表面ケイ素 原子含有量 (atom%)	耐擦傷性	鉛筆 硬度
実施例 1	0.82	531	0.5	21.6	傷、色調変化ともになし	
実施例 2	1.00	600	0.9	16.1	傷、色調変化ともになし	3H
比較例 1	0.82	518	2.3	22.7	傷多く、色調変化あり	
比較例 2	0.20	450	4.0	28.3	傷多く、色調変化あり	2H
比較例 3	1.41	560	0.9	9.2	色調変化はないが、傷多い	

産業上の利用可能性

本発明の反射防止膜は、優れた反射防止性能を有すると共に、機械的強度及び耐擦傷性にも優れているため、種々の光学基板（ブラウン管、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、タッチパネル、太陽電池、車や住宅の窓、メガネのレンズ、ショーケースなど）上に設ける反射防止膜として非常に有用である。

請 求 の 範 囲

1. 複数のシリカ粒子及び少なくとも1種のバインダー化合物を含有する反射防止膜であって、

該複数のシリカ粒子同士が該少なくとも1種のバインダー化合物を介して結合されており、

下記(a)～(c)の特徴を有する反射防止膜。

(a) 該シリカ粒子の含有量が、反射防止膜の重量に対して30重量%以上であり、

(b) 算術平均粗さ(Ra)が2nm以下であり、そして

(c) 反射防止膜の表面に関してX線光電子分光法(XPS)で測定した表面ケイ素原子含有量が10atom%以上である。

2. 該少なくとも1種のバインダー化合物が官能基を有する重合体であって、該シリカ粒子が該重合体の官能基と共有結合していることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

3. 該重合体の官能基の、該シリカ粒子に含まれるケイ素原子に対するモル比が0.01～5であることを特徴とする請求項2に記載の反射防止膜。

4. 該シリカ粒子が、数珠状シリカストリング及び繊維状シ

76

リカ粒子からなる群より選ばれる少なくとも1種のストリング状シリカ粒子を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の反射防止膜。

5. 該反射防止膜における該少なくとも1種のストリング状シリカ粒子の含有量が、反射防止膜の重量に対して50重量%以下であることを特徴とする請求項4に記載の反射防止膜。

6. 多孔性であり、空隙率が3～50体積%であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の反射防止膜。

7. 高屈折率膜、及びその上に直接または間接的に積層された、請求項1～6のいずれかに記載の反射防止膜を含有する反射防止積層膜であって、該高屈折率膜は、該反射防止膜の屈折率より高い屈折率を有することを特徴とする反射防止積層膜。

8. 該高屈折率膜が、

チタン、ジルコニウム、亜鉛、セリウム、タンタル、イットリウム、ハフニウム、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、スズ、モリブデン、アンチモン及びガリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有する少なくとも

77

も 1 種の金属酸化物の複数の微粒子、及び

少なくとも 1 種のバインダー化合物

を含み、

該少なくとも 1 種の金属酸化物の複数の微粒子同士が、該少なくとも 1 種のバインダー化合物を介して結合されている、ことを特徴とする請求項 7 に記載の反射防止積層膜。

9. 光学基板、及びその上に積層された、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の反射防止膜を含有する光学部材。

10. 該光学基板が透明樹脂基板であることを特徴とする請求項 9 に記載の光学部材。

11. 可視光領域内での最低反射率が 2 % 以下であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の光学部材。

12. 鉛筆強度が 2 H 以上であることを特徴とする請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載の光学部材。

13. 下記工程 (1) ～ (3) を含む方法によって得られることを特徴とする請求項 9 ～ 12 のいずれかに記載の光学部材。

(1) 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の反射防止膜を、こ

78

れに対して剥離性を有する仮基板上に形成し、積層体(i)を得、

(2) 該積層体(i)の反射防止膜上に光学基板を積層し、積層体(ii)を得、そして

(3) 該積層体(ii)から仮基板を取り除いて光学部材を得る。

14. 光学基板、及びその上に積層された、請求項7または8に記載の反射防止積層膜を含有する光学部材。

15. 該光学基板が透明樹脂基板であることを特徴とする請求項14に記載の光学部材。

16. 可視光領域内での最低反射率が2%以下であることを特徴とする請求項14または15に記載の光学部材。

17. 鉛筆強度が2H以上であることを特徴とする請求項14～16のいずれかに記載の光学部材。

18. 下記工程(1)～(4)を含む方法によって得られることを特徴とする請求項14～17のいずれかに記載の光学部材。

(1) 請求項1～6のいずれかに記載の反射防止膜を、こ

れに対して剥離性を有する仮基板上に形成し、積層体（I）を得、

（2）該積層体（I）の反射防止膜上に高屈折率膜を積層し、積層体（II）を得、そして

（3）該積層体（II）の高屈折率膜上に光学基板を積層し、積層体（III）を得、そして

（4）該積層体（III）から仮基板を取り除いて光学部材を得る。

1 / 5

Fig. 1

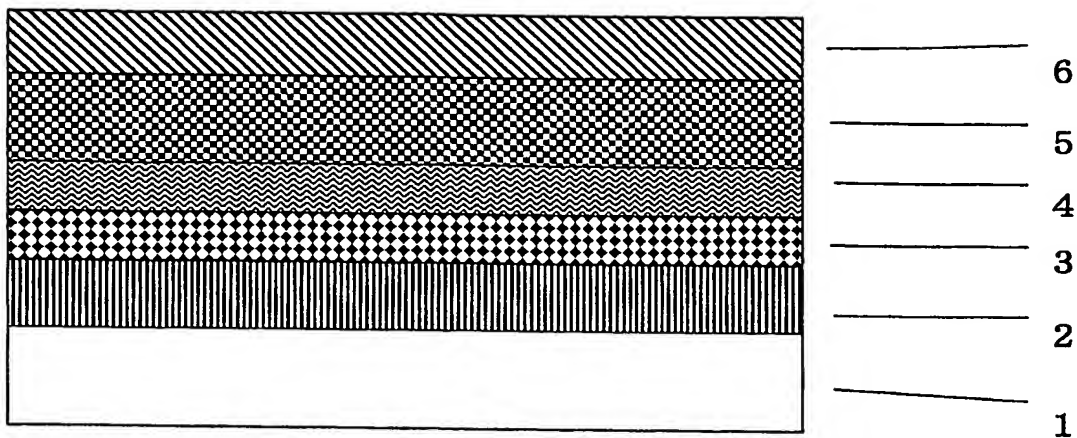
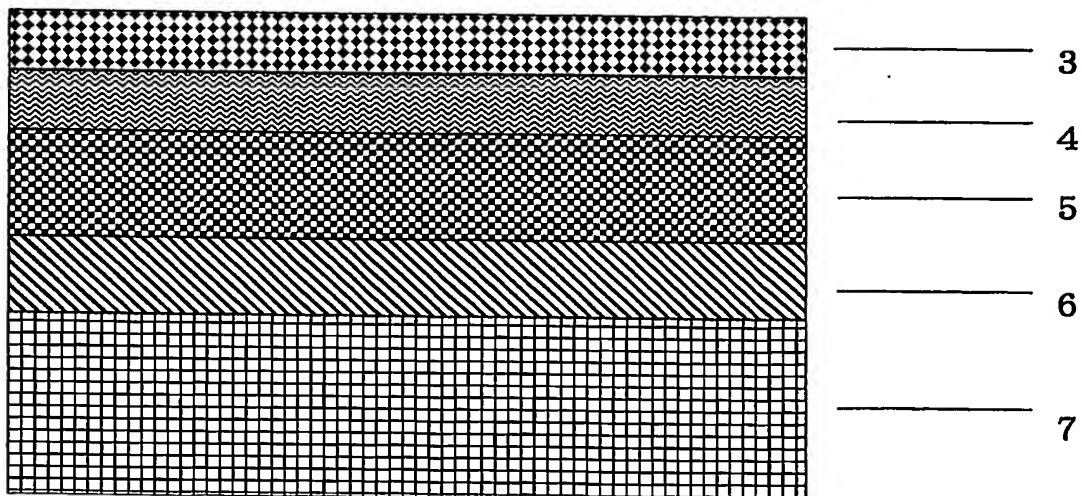


Fig. 2



2 / 5

Fig. 3

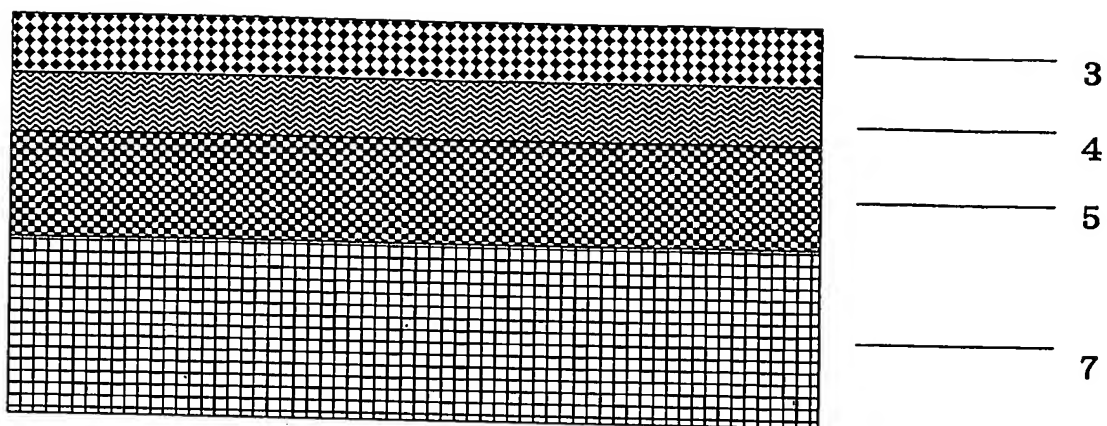
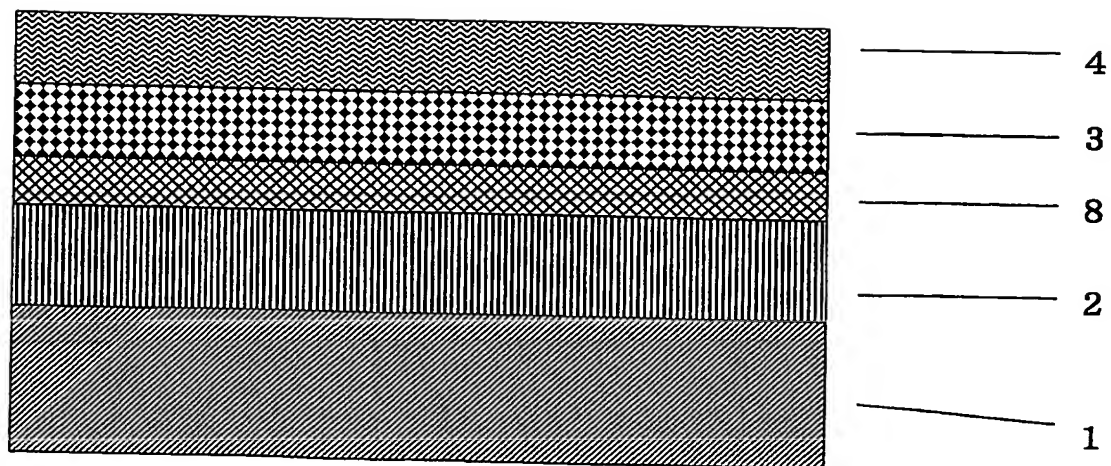


Fig. 4



3 / 5

Fig. 5

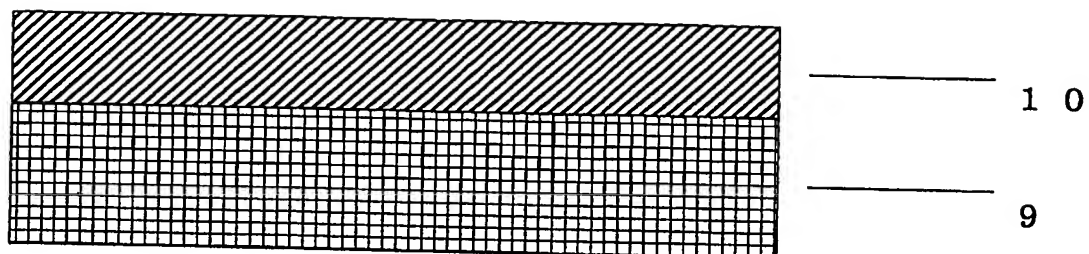
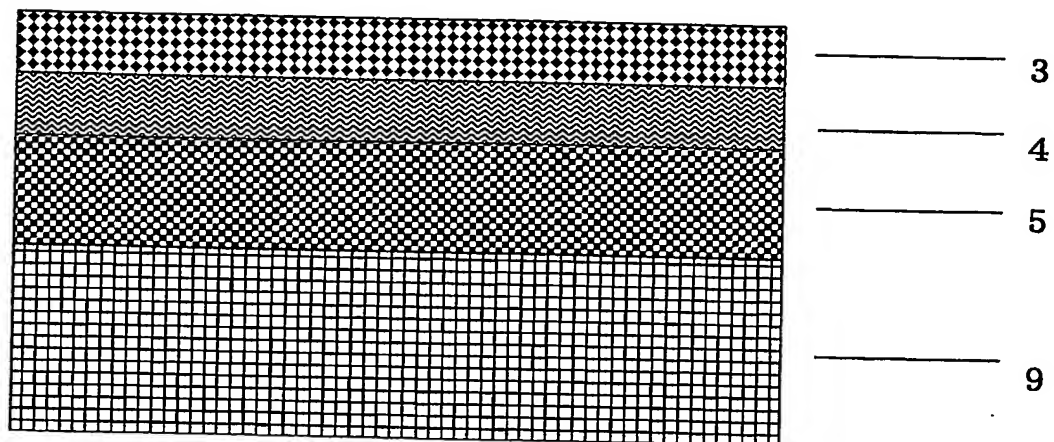


Fig. 6



4 / 5

Fig. 7

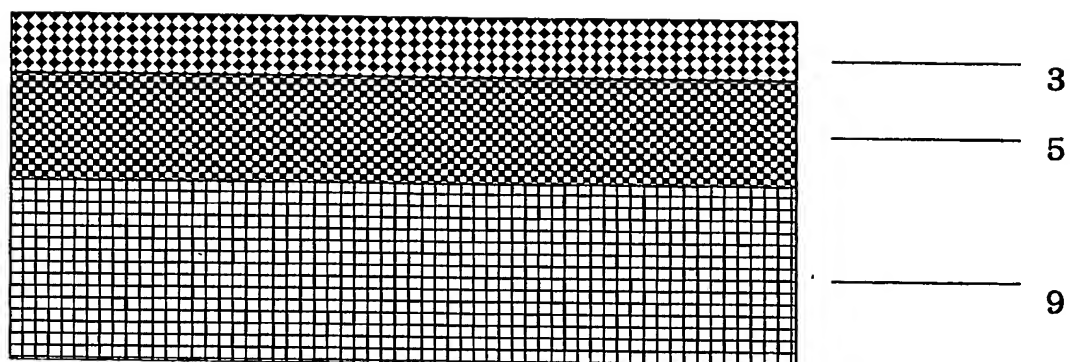
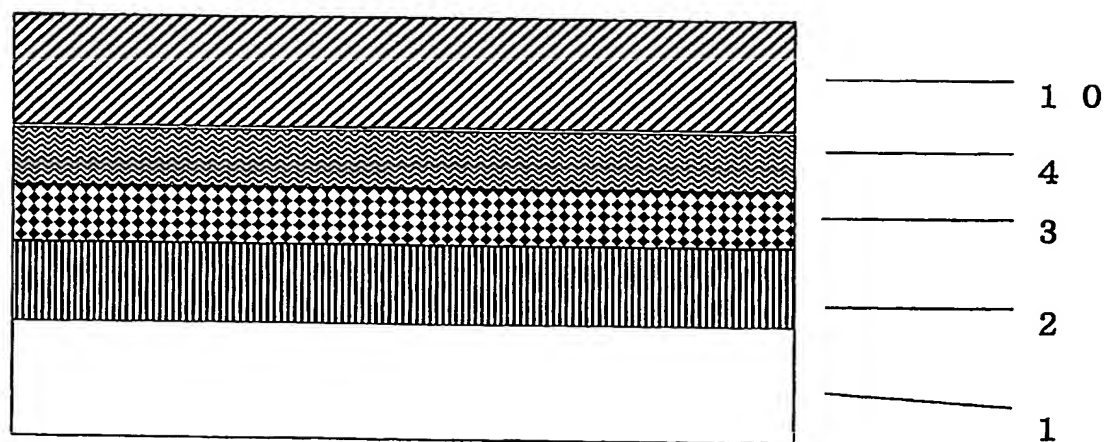


Fig. 8



5 / 5

Fig. 9

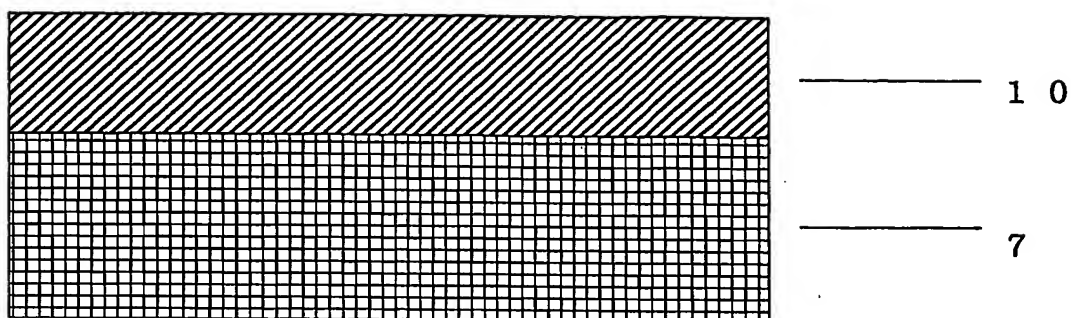
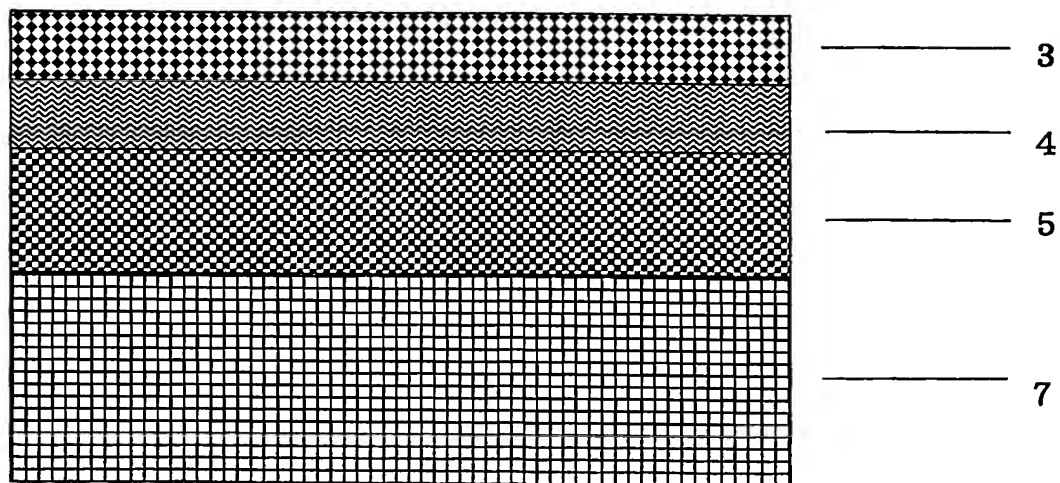


Fig. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02B1/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G02B1/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-79600 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims; Par. Nos. [0005], [0013], [0029], [0034]; table 1; particularly, comparative example 1 (Family: none)	1-3, 7, 9-18 4-5, 8
Y	JP 11-292568 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; Par. No. [0010] & WO 99/29635 A1 & EP 974560 A1 & US 6251523 B1	4-5
Y	JP 9-80204 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 March, 1997 (28.03.97), Par. No. [0042] (Family: none)	8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 July, 2004 (26.07.04)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2004 (10.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B1/11

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B1/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002 - 79600 A (凸版印刷株式会社) 2002.03.19, 【特許請求の範囲】, 【0005】, 【0013】, 【0029】, 【0034】, 【表1】特に比較例1 (ファミリーなし)	1-3, 7, 9-18
Y		4-5, 8
Y	JP 11 - 292568 A (日本板硝子株式会社) 1999.10.26, 【特許請求の範囲】, 【0010】 & WO 99/29635 A1 & EP 974560 A1 & US 6251523 B1	4-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.07.2004

国際調査報告の発送日

10.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森内 正明

2V

3309

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)